

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. ⁶

(11) 공개번호

특 1999-0063964

G02B 5 /02

(43) 공개일자

1999년 07월 26일

(21) 출원번호 10-1998-0702438

(22) 출원일자 1998년 04월 02일

번역문제출일자 1998년 04월 02일

(86) 국제출원번호 PCT/JP1997/02700

(87) 국제공개번호

WO 1998/05984

(86) 국제출원출원일자 1997년 08월 04일

(87) 국제공개일자

1998년 02월 12일

(81) 지정국

EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국
그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈

국내특허 : 아일랜드 오스트레일리아 캐나다 일본 대한민국

(30) 우선권주장 96-220748 1996년 08월 05일 일본(JP)

96-352574 1996년 12월 16일 일본(JP)

(71) 출원인

96-352574 1996년 12월 16일 일본(JP)

데이진 가부시카가이샤 야스이 쇼사꾸

(72) 발명자

일본 오사까후 오사까시 주오꾸 미나미훈마찌 1초메 6방 7고

우찌야마 아끼히코

일본 도오교도 히노시 아사히가오까 4초메 3방 2고 데이진 가부시카가이샤 도오교
겐규센타 나이

야따베 도시아끼

일본 도오교도 히노시 아사히가오까 4초메 3방 2고 데이진 가부시카가이샤 도오교
겐규센타 나이

(74) 대리인

박해선, 조영원

심사청구 : 없음

(54) 빈 구멍을 갖는 배향 필름

요약

입사 각도에 의해 빛의 산란성이 변화하는 특성을 갖는 배향 필름이며, 예를 들면 액정 표시 장치에서의 화질 향상, 특히 시야각을 넓힐 수 있는 시야각 개선 필름으로 유용하다. 이 배향 필름은 열가소성 고분자로 이루어지고, 또 상기 산란 특성에 기여하는 미세한 다수의 빈 구멍을 필름 내부에 함유하고 있다. 그리고 열가소성 고분자로 이루어지는 필름을 상기 필름의 표면에 연신 방향에 대해 수직 방향으로 흠이 생기는 온도, 연신 배율의 조건 하로 일축 연신함으로써 제조할 수 있다.

영세서

기술분야

본 발명은 각도에 의존하여 광 산란성이 변화하는 필름에 관한 것이다. 더 자세하게는 입사 각도에 의해 빛의 산란성이 변화하는 특징을 이용한 시각 제어판으로서, 또 액정 표시 장치에 이용한 경우에는 화질의 향상, 특히 시야각을 넓힐 수 있는 시야각 개선 필름으로서 유용한, 각도에 의존하여 광 산란성이 다른 특성을 갖는 빈 구멍을 갖는 배향 필름에 관한 것이다.

배경기술

일반적인 투명 플라스틱이나 유리로 이루어지는 시트상 성형체는, 모든 각도로부터 입사된 빛에 대해 높은 투명성을 가지며, 창, 각종 광학 재료에 이용되고 있다. 그러나, 상기와 같은 투명한 유리의 표면에 요철을 형성시킨 시트로 하거나, 플라스틱 중에 입경이 수 미크론인 미립자를 균일하게 분산시킨 플라스틱 시트로 함으로써, 시트로 입사광을 산란하는 기능을 부여할 수 있고, 이러한 시트는 광 산란판으로서도 이용되고 있다. 이 광 산란판을 액정 표시 장치의 전면 에 있는 편광판 전면에 배치함으로써, 액정표시 장치의 시야각이 개선되고 넓은 시야각을 얻을 수 있다는 것이 알려져 있다.

그러나, 상기 광 산란판은, 모든 방향으로부터의 입사광을 선택적으로 산란한다. 특정 각도로부터 입사한 빛을 선택적으로 산란하는 것은 없다.

한 편, 광선 투과율이 입사 각도에 의존하고, 광 산란성이 각도에 의해 변화하는 특성을 갖는 투명한 성형체는, 예를 들면 어떤 방향으로부터는 보이지만 다른 빈 구멍서는 잘 보이지 않는 시각 제어판으로 이용할 수 있다.

이러한 특성을 갖는 광학소자로는, 유리나 플라스틱 등의 투명기판 상에 격자상 요철 등을 형성하여 빛의 회절효과를 이용한 회절형 광학소자가 오래전부터 알려져 있다. 그러나, 이것은 미세가공 등을 필요로 하고, 어떤 특정 용도에서는 유효하지만, 대면적화가 필요한 용도에서는 생산성이 낮으며 고가라는 문제점이 있다.

일본국 공개특허공보 소 62-65957 호에는, 관찰자에게는 잘 보이지만 관찰자 이외의 일정 각도 방향 빛은 차단하는 포토 크로믹성을 갖는 유리가 기재되어 있다. 이 유리는 유리 2 장 사이에 감광성 수지로부터 경화 형성된 미세한 입체 패턴을 배치한 것인데, 그 입체 패턴 형성을 위해 미세가공이 필요하다. 또 제조공정의 과정 수가 많고 번잡하며, 빛이 닿으면 착색되어 버린다.

일본국 특허공보 평7-58361 호, 일본국 공개특허공보 소64-40902 호, 일본국 공개특허공보 소64-77001 호에는, 특정 입사 각도의 빛만 산란시키는 광 제어판이 기재되어 있다. 그러나 이 광 제어판은 굴절율이 다른 두 개의 미소영역이 일정 방향으로 평행하게 주기적으로 배열된 경화 수지로 이루어지는 층상의 구조체이며, 굴절율이 다른 경화 수지를 부여하는 2 종 이상의 중합성 모노머 및/또는 올리고머를 이용하여 제조된다. 이 경우, 이러한 모노머 등의 중합성이나 굴절율 차의 크이 등을 최적화할 필요가 있다. 또, 이 광경화층은 외부응력에 대한 내성이 약하기 때문에, 플라스틱 필름 등의 사이에 이 광경화층을 끼워두거나, 유리 등의 투명기재 상에 적층하여 이용하는 경우가 많다고 생각된다. 또 제조에서 공정 수가 많고 번잡하며, 생산성에 문제가 있다.

일본국 공개특허공보 평9-166702 호 (1997. 6.24 공개) 에는 폴리머 필름을, 이것을 용해하지 않는 용제 9/또는 계면활성제의 용액에 침지시키고, 이어서 롤로 감음으로써 빛의 투과에 각도 의존성을 갖는 광제어 필름을 수득할 수 있다는 것이 개시되어 있다. 그러나 이러한 방법은, 필름을 용제 등에 침지하고 이어서 롤로 굴절시켜 필름 표면에 금 (여기에서는 크리즈 (crease) 라고 불린다) 을 발생시킨 후에 용제 등을 제거하고 있기 때문에, 제조법이 번잡하다. 이 방법에서는, 용제 등에 의해 변질한 필름 표면에만 금이 발생하기 때문에, 필름의 표면 상태가 광학 특성을 결정한다. 그러나 제조에는 용제 등을 이용하여 표면 상태를 제어하는 것은 어렵다고 생각된다. 또 금이 간 피키를 작게 하는 것은 곤란하며, 예를 들면 정면은 헤이즈가 높지만 경사에서 보면 헤이즈가 낮은 필름을 작성하는 것은 어려울 것으로 추정된다. 또 필름에 커얼이 발생하기 쉽고 표면성이 광학 특성을 결정하고 있기 때문에, 하드 코트 처리 등을 크리즈 표

면에 실시한 경우에는 광학 특성이 크게 변화한다고 생각된다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은 입사 각도에 의해 광 산란성이 변화하는 신규 필름을 제공하는 것에 있다.

본 발명의 다른 목적은 특정 방향으로부터 입사된 빛은 투과하고, 다른 방향으로부터 입사된 빛을 산란시키는 기능을 갖는 신규 광 산란성 필름을 제공하는 것에 있다.

본 발명의 또 다른 목적은 본 발명의 상기 필름의 용도로서의 액정 표시 장치, 시야각 개선 필름 및 시각 제어판을 제공하는 것에 있다.

본 발명의 또 다른 목적은 각도에 의존하여 투과광의 산란성이 변화하는 필름을 생산성 좋고 공업적으로 유리하게 제조하는 방법을 제공하는 것에 있다.

본 발명의 또 다른 목적 및 이점은 이하의 설명으로부터 알 수 있다.

본 발명자들은 열가소성 고분자로 이루어지는 필름을, 상기 필름의 표면에 연신 방향에 대해 수직 방향으로 홈이 생기도록 연신하면, 연신에 의해 고분자쇄가 배향한 필름 내부에 미세한 다수의 빈 구멍이 연신 방향을 향해 거의 주기적으로 발생한다는 것, 이렇게 하여 수득된 배향 필름은 입사 각도에 의해 광 산란성이 변화한다는 것을 발견하였다. 또 이 연신 조건을 적절히 선택함으로써 입사 각도에 의한 투과광의 산란성이 변화하고, 최대의 투과광이 생기는 각도를 제어할 수 있다는 것을 발견하였다. 본 발명은 이러한 지견에 기초하여 이루어진 것이다.

본 발명에 따르면, 본 발명의 상기 목적 및 이점은,

열가소성 고분자로 이루어지고 또 미세하고 다수의 빈 구멍을 내부에 함유하며, 각도에 의존하여 투과광의 산란성이 변화하는, 빈 구멍을 갖는 배향 필름에 의해 달성된다.

그리고 상기 빈 구멍을 갖는 배향 필름은 열가소성 고분자로 이루어지는 필름을 상기 필름의 표면에 연신 방향에 대해 수직 방향으로 홈이 생기도록 일축 연신함으로써 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1 은 실시예 1 에서의 본 발명 필름의 표면에 수직이고, 또 연신 방향 (도면의 좌우방향) 으로 평행한 단면을 주사형 전자현미경으로 촬영한 촬영상이다 (촬영배율 2000 배).

도 2 는 실시예 1 에서의 일축 연신기 모식도이다.

도 3 은 실시예 1 에서의 본 발명 필름의 평행 광선의 분광 투과율을 나타낸다.

도 4 는 평행 광선 투과율의 입사 각도 의존성 측정에서의 광학계 개략도이다.

도 5 는 평행 광선 입사에 의한 출사광의 산란 상태 측정에서의 광학계 개략도이다.

도 6 은 실시예 1 에서의 필름 평행 광선 투과율의 각도 의존성을 나타낸다.

도 7 은 실시예 1 에서의 본 발명 필름을 이용하지 않은 액정 표시 장치의 개략도이다.

도 8 은 실시예 1 에서의 본 발명 필름을 이용한 액정 표시 장치의 개략도이다.

도 9 는 액정 표시 장치의 측정광학계 개략도이다.

도 10 은 실시예 2 에서의 본 발명 필름 표면의 원자간력 현미경으로 촬영한 촬영상이다. 도면의 좌우방향이 연신 방향이다.

도 11 은 실시예 2 에서의 본 발명 투과형 광학현미경상 (배율 400 배) 이다. 도면의 좌우방향이 연신 방향이다.

도 12 는 실시예 3 에서의 본 발명의 필름 표면을 원자간력 현미경으로 촬영한 촬영상이다. 도면의 좌우방향이 연신 방향이다.

도 13 은 실시예 4 에서의 본 발명 투과형 광학현미경상 (배율 400 배) 이다. 도면의 좌우방향이 연신 방향이다.

도 14 는 실시예 5 에서의 일축 연신장치의 개략도이다.

도 15 는 실시예 6 에서의 본 발명의 필름 평행 광선 투과율의 각도 의존성을 나타낸다.

도 16 은 반사 필름의 상대 반사율의 각도 의존성 측정광학계 개략도이다.

도 17 은 실시예 6 에서의 반사 필름 상대 반사율의 각도 의존성 ($c=0^\circ$) 을 나타낸다.

도 18 은 실시예 6 에서의 반사 필름 상대 반사율의 각도 의존성 ($c=90^\circ$) 을 나타낸다.

도 19 는 실시예 7 에서의 본 발명 필름 평행 광선 투과율의 각도 의존성을 나타낸다.

도 20 은 실시예 7 에서의 본 발명 필름 광산란 강도의 각도 의존성을 나타낸다.

도 21 은 실시예 7 의 반사형 액정 표시 장치의 구성 모식도이다.

도 22 는 실시예 8 에서 제작한 액정 표시 장치의 모식도이다.

도 23 은 실시예 9 에서의 다층 필름의 모식도이다.

도 24 는 실시예 9 에서의 본 발명 필름 평행 광선의 투과율 각도 의존성을 나타낸다.

도 25 은 비교예 3 에서의 반사 필름 상대 반사율의 각도 의존성 ($c=0^\circ$) 을 나타낸다.

도 26 은 비교예 3 에서의 반사 필름 상대 반사율의 각도 의존성 ($c=90^\circ$) 을 나타낸다.

도 27 은 실시예 11 에서의 반사 필름의 단면 모식도이다.

(발명을 실시하기 위한 최량의 형태)

본 발명의 빈 구멍을 갖는 배향 필름은, 상기 필름의 표면에 대해 법선 방향으로부터의 입사광으로 측정한 전광선 투과율이 60 % 이상이며, 또 광선이 필름에 입사하는 방향에 의해 헤이즈가 다르므로, 입사각에 의해 광선투과율이 다르다. 그리고 도 4 에 나타내는 광학계로 측정을 했을 때, 상기 필름은 다음 조건을 만족하는 광선 투과율을 나타내는 것이 바람직하다. 또 본 발명의 배향 필름을 주로 광투과부재로 이용하는 경우나 액정 표시 장치에 이용하는 시야각 개선 필름으로 이용할 때에는, 전광선 투과율은 바람직하게는 80 % 이상이고, 보다 바람직하게는 87 % 이상이다. 여기에서 전광선 투과율은 JIS K7105 에서 정의된 것으로, 국제조명위원회 (CIE) 가 규정한 표준 빛 (A) 을 필름에 대해 수직으로 입사시켰을 때에, 필름의 전방에 산란한 모든 빛을 투과광으로서 검출하고 있다.

도 4 에서, 부호 10 은 평행광을 조사하는 광원, 부호 11 은 검출기, 부호 12 는 입사광, 부호 13 은 시료인 필름이며, 광선의 입사방향 (=출사방향) 은 필름 표면의 법선과 이루는 각 θ (°) 과 그 법선을 회전중심으로 한 필름면 상에서 의 회전각 R (°) 으로 정의된다. 그리고 광선투과율이 최소인 평행 광선 투과율 T_{min} (%), 그 때의 입사각 θ_{min} (°), 광선투과율이 최대인 평행 광선 투과율을 T_{max} (%), 그 때의 입사각을 θ_{max} (°) 로 한 경우에, $0^\circ \leq \theta \leq 60^\circ$, 또 $-180^\circ < R \leq 180^\circ$ 의 범위에서, 본 발명의 배향 필름은 하기 수학적 식 :

$\theta_{min} < \theta_{max}$ 일 경우 ;

$\theta_{min} > \theta_{max}$ 일 경우 ;

를 만족하는 회전각 R 을 갖는다.

또한, 기준위치로서의 회전각 $R=0^\circ$ 의 위치는, 측정을 위한 광학장치에서 임의로 설정할 수 있다. 동일 R 치에서 이 조건은 만족되어야 한다. 입사광은 평행 광선이고, 본 발명에서는 광원에 할로겐 램프를 이용하여 포토알 검출기 앞에 JIS Z8701 에서 정의되는 Y 치를 수득하기 위한 Y 시감도 필터가 설정된 광학계를 갖는, 오오츠카덴시(주) 제조의 액정 표시 장치 평가 장치 (상품명 「LCD 5100」) 에 의해 정의된다.

본 발명에서 말하는 입사 각도에 의해 헤이즈가 다르다는 것은, 입사각의 변화에 따라 필름 중을 전송하는 빛의 행로길이 가 변화하기 때문에 생기는 현상을 가리키는 것이 아니라, 필름 내부의 구조에 기인하여 생기는 현상을 가리킨다. 행로길이의 증가에 의해 단순히 헤이즈 또는 흡광율이 증대하는 산란체, 및 흡수체와는 구별하기 위해, 상기 조건에서 $\theta_{min} > \theta_{max}$ 일 때 행로길이를 보정하고 있다.

본 발명의 배향 필름은 특히 액정 표시 장치에서의 시야각 개선 필름으로 적절히 사용되는데, 본 발명의 배향 필름을 건재 등에서의 시각 제어판으로 이용할 때에는 하기 수학적 식 :

$\theta_{min} < \theta_{max}$ 일 경우 ;

[수학적 식 Ia]

$T_{max}/T_{min} > 2$

$\theta_{min} > \theta_{max}$ 일 경우 ;

[수학적 식 IIa]

$\{T_{max} \times \cos(\theta_{min})\} / \{T_{min} \times \cos(\theta_{max})\} > 2$

을 만족하는 것이 보다 바람직하다. 물론 이 조건을 만족하는 배향 필름을 액정 표시 장치에 사용해도 된다.

또 본 발명의 배향 필름은, $R=0^\circ$ 의 위치를 필름의 배향 (연신) 방향으로 한 경우에는 이 배향 필름 표면에 수직이고, 또 배향방향에 평행한 평면내에서 상기 수학적 식 Ia 및 수학적 식 IIa 를 만족하는 것에 상당한다.

본 발명의 배향 필름에서, 파장 400 ~ 1500 nm 에서의 분광투과율은, 다소의 요철은 보여도 되지만, 보통은 실질적으로 단조롭게 증가하거나, 일정하거나 혹은 감소한다. 따라서, 예를 들면 포토폴리머를 이용한 홀로그래프에서 볼 수 있는 바와 같은 착색 등의 분광투과율의 파장분산은 실질적으로는 없다. 그리고 이 배향 필름은 이것을 구성하는 열가소성 고분자의 투명성이 양호하기 때문에 착색하지 않고 투과광, 산란광도 실질적으로 무색이다.

예를 들면 실시예 1 에서, 본 발명의 빈 구멍을 갖는 배향 필름의 평행 광선 투과율을 측정하였더니, 도 3 에 나타내는

바와 같이 측정파장 500 nm, 1500 nm 에서의 분광투과율은 각각 30.3 %, 78.2 % 이고, $T_{1500}/T_{500} = 2.58$ 이었다.

본 발명의 배향 필름은 파장 500 nm 과 1500 nm 에 의해 측정되었을 때의 필름의 평행 광선 투과율을 각각 T_{500} (%), T_{1500} (%) 으로 한 경우, 바람직하게는 하기 수학적 식 :

을 만족하고, 보다 바람직하게는

$$0.9 \leq T_{1500}/T_{500} \leq 10$$

$$\text{또 } 5 \% \leq T_{500} (\%) \leq 83 \%$$

을 만족한다. 일반적으로 광 산란성 필름의 평행 광선 투과율을 측정한 경우, 투과율은 파장에 의존하고, 그것이 상기 필름 내부의 굴절을 분포를 나타내고 있다는 것이 알려져 있다. 예를 들면 어떤 고분자 필름 중에 그것과 굴절을 이 다른 구형의 미립자가 분산된 필름을 생각한 경우, 평행 광선 투과율의 파장분산은 상기 미립자의 평균 직경에 의존한다는 것이 알려져 있다. 상기에서 정의되는 T_{1500}/T_{500} 및 T_{500} 은 필름 내부 빈 구멍의 크기, 분포상태, 밀도 등의 정보를 포함하고 있다고 생각되는데, 이들의 기여 정도를 개별적으로 분리하는 것은 곤란하다. 어느 쪽이든 상기 범위를 만족함으로써 본 발명의 배향 필름은 입사 각도에 특이적으로 빛을 산란한다는 특성이 양호하다.

특히 T_{1500}/T_{500} 이 30 보다 큰 경우에는, 후방산란이 많아진다. 또 T_{500} (%) 가 3 % 보다 작은 경우에는, 투명성이 낮고 후방산란이 커진다. 또 85 % 이상에서는 목적하는 광학 특성인 광선의 광 산란성이 각도에 의해 변화하는 것, 즉 투과광을 제어하는 것이 곤란한 경우가 있다.

그리고, 본 발명의 배향 필름을 액정 표시 장치의 시야각 확대 필름으로 하여 이용하는 경우에는, 후방산란이 더 작고 또 투과광을 제어하는 목적에서, 바람직하게는

$$0.9 \leq T_{1500}/T_{500} \leq 8$$

$$\text{또 } 5 \% \leq T_{500} (\%) \leq 80 \%$$

이고, 더 바람직하게는

$$0.9 \leq T_{1500}/T_{500} \leq 7$$

$$\text{또 } 7 \% \leq T_{500} (\%) \leq 80 \%$$

이다.

또 본 명세서 중에서 이용하는 T_{1500} 및 T_{500} 의 값은, (주)히타치세이사쿠쇼제 분광광도계 (상품명 「U-3500」) 에서, 더블 빔의 평행 광선에서의 투과율 측정에서 수득한 것이다. 또 이들 값은 입사광을 필름 표면에 법선 방향으로부터 입사한 값으로 정의하였다.

본 발명의 빈 구멍을 갖는 배향 필름은, 성형성이 뛰어나다는 점에서 투명성이 양호한 열가소성 고분자로부터 실질적이 된다.

본 발명에서 이용하는 열가소성 고분자는, 유리 전이점 온도가 50 ~ 300 °C 인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 80 ~ 250 °C 이다. 유리 전이점 온도가 50 °C 미만에서는 필름 성형후의 내열성이 부족한 경우가 있고, 300 °C 를 넘으면 성형성이 문제가 되는 경우가 있다.

이러한 열가소성 고분자로는, 예를 들면 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리염화비닐, 폴리비닐알콜, 폴리에테르술폰, 폴리술폰, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리에테르케톤, 폴리올레핀, 트리아세틸셀룰로오스, 방향족계 고분자 액정 등을 들 수 있다. 이러한 열가소성 고분자의 공중합체 또는 2 종 이상의 혼합물을 이용해도 된다.

이러한 열가소성 고분자로는, 폴리카보네이트, 폴리알릴레이트, 폴리올레핀, 폴리술폰, 폴리에테르술폰 및 이들 공중합체 등의 비결정성 고분자가 바람직하다. 비결정성 고분자란 보통의 연신 조건에서 결정상, 액정상을 취하지 않는 고분자이며, 이것은 일축 연신후 또는 일축 연신중에 상변화를 일으키지 않으므로, 광학 특성을 제어하기 쉬운 경우가 많아 바람직하다. 이 중에서, 재료입수의 경제성, 내열성, 투명성, 성형성 등의 면에서 폴리카보네이트가 특히 바람직하다.

폴리카보네이트의 평균분자량으로는, 바람직하게는 0.5 ~ 20 만, 보다 바람직하게는 0.8 ~ 10 만이다. 평균 분자량이 0.5 만 미만에서는 내열성 등에 문제가 있는 경우가 있고, 평균 분자량이 20 만보다 큰 경우에는 목적하는 광학 특성을 수득할 수 없는 경우가 있다. 여기에서 말하는 평균 분자량이란, 특별히 한정하지 않는한 수평균 분자량을 뜻하고, GPC (겔 퍼미에이션 크로마토그래피) 법에 의한 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량으로 한다. 또 폴리카보네이트로서는 공지의 것을 이용할 수 있으나, 예를 들면 비스페놀 A 를 주성분으로 이용한 것, 비스페놀 A 에 다른 성분이 공중합된 폴리카보네이트도 적절히 이용할 수 있다. 다른 성분으로는, 예를 들면 비스(4-히드록시페닐)메탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산, 9,9-비스(4-히드록시페닐)플루오렌, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 2,2-비스(4-히드록시-3-메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시페닐)-2-페닐에탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플로로프로판, 비스(4-히드록시페닐)디페닐메탄, 비스(4-히드록시페닐)술퍼드, 비스(4-히드록시페닐)술폰 등을 들 수 있다. 이러한 다른 성분은, 폴리카보네이트의 전반복 단위 중 20 몰% 이하, 바람직하게는 10 몰 % 이하로 함유해도 된다. 또 폴리카보네이트의 일부를 폴리카보네이트의 성질, 예를 들면 내열성, 용해성을 개량하기 위해, 예를 들면 테레프탈산 및/또는 이소프탈산 성분을 함유하는 폴리에틸카보네이트로 치환할 수도 있다.

특히, 재료 입수의 용이성, 필름 연신의 용이성이라는 관점에서, 비스페놀 A 를 피스페놀의 주성분으로 이용한 폴리-4,4'-디옥시디페닐-2,2-프로판 카보네이트가 특히 바람직하게 이용된다.

본 발명의 빈 구멍을 갖는 배향 필름은 상기 열가소성 고분자 주쇄의 대부분이 일방향으로 배향하여 연신하고, 또 그 필름의 내부에 미세한 다수의 빈 구멍을 함유하는 연신 필름이다. 이 다수의 빈 구멍은, 필름 단면의 주사형 전자현미경으로 배율 1000 배 이상에서 관찰할 수 있다. 특히 배향 필름이 일축 연신 필름인 경우에는, 다수의 빈 구멍은 필름 표면에 대해 수직이고, 또 연신 방향에 평행한 단면에서 관측할 수 있다. 보다 상세하게 설명하기 위해, 실시예 1에서의 주사형 전자현미경으로 관찰한 필름 단면 구조의 예로 도 1의 사진을 이용하여 설명한다. 도 1에서, 주변보다도 검은 부분이 빈 구멍이다. 이들 미세한 다수의 빈 구멍은 필름의 내부에 개개로 독립하여 존재하고 있다. 형상으로는 원형, 혹은 일축 연신 방향으로 약간 늘어난 원형이나 삼각형이 관찰되고 있다. 개개의 빈 구멍 크기는 대략 0.005 ~ 10 μm 의 범위이다.

본 발명의 빈 구멍을 갖는 배향 필름의 내부를, 표면에 평행한 평면 내에서 필름 표면으로부터 광학 현미경으로 관찰하였다 (도 11, 13). 이러한 평면 내에는 미소한 명부와 암부가 거의 균일하게 분산되어 보인다. 이 미소한 암부는 그 내부에 상기한 미세한 빈 구멍이 하나 또는 다수 존재한다. 이들은 빛이 산란하기 때문에 투과율이 감소하고 있어서 어둡게 보이는 것이라 추측된다. 이들 미세한 암부, 즉 미소한 광학적 암공은 폭이 대략 0.05 ~ 40 μm 의 범위이고, 그 필름의 (연신) 에 거의 수직으로 향하고 있다는 것을 알 수 있다.

본 발명의 빈 구멍을 갖는 배향 필름은, 광선의 입사 각도에 의존하여 광 산란성이 변화한다는 기능을 갖는다. 이러한 특이적인 광학 특성이 발현되는 원인은, 상세한 것은 알 수 없지만, 상기한 그 필름 내부에 보이는 다수의 미세한 빈 구멍이 기여하고 있다고 추정된다. 어떤 방향에 이들 미세한 다수의 빈 구멍 분포에 의해 주기적으로 변화하는 굴절률의 분포가 형성되어, 마치 회절격자가 형성되어 있는 것같은 구조가 존재하며, 이것이 광선의 산란성이 각도에 의해 변화한다는 광학 특성에 기여하고 있다고 생각된다.

본 발명의 빈 구멍을 갖는 배향 필름의 막두께로는, 1 μm 에서 400 μm 정도인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5 μm 에서 200 μm 이다.

본 발명의 빈 구멍을 갖는 배향 필름은, 필름 내부에 미세한 다수의 빈 구멍을 함유하는 열가소성 고분자로 이루어지는 것을 특징으로 한다. 이들 빈 구멍 이외에는 본 발명의 뛰어난 효과를 나타내는 광 산란성에 영향을 주는 다른 소재는 실질적으로 함유되지 않는다. 그리고 본 발명의 빈 구멍을 갖는 배향 필름은 하기 방법에 의해 유리하게 제조할 수 있다.

즉, 본 발명에 따르면, 열가소성 고분자로 이루어지는 필름을 그 필름의 표면에 연신 방향에 대해 수직 방향으로 홀이 생길 온도, 연신 배율의 조건 하로 일축 연신함에 따르는, 각도에 의존하여 투과광의 산란성이 변화하는 빈 구멍을 갖는 배향 필름의 제조방법이 제공된다.

따라서, 일축 연신으로 제조된 본 발명 배향 필름은, 연신 방향과는 거의 수직 방향으로 연신된 홀이 필름 표면에 관측된다.

이렇게 생긴 홀은, 도 10, 12 에 나타낸 바와 같이, 원자간력 현미경으로 관찰할 수 있다. 연신 방향에 대해 수직 방향으로 연신된 홀은, 필름 표면에 임의의 20 μm 사방의 범위에서 단독 혹은 복수존재하고, 또 홀의 방향은 각도의 편차가 연신 방향의 수직 방향을 중심으로 하여 통상 ± 20 도 이내이다. 또 홀의 길이 (a) 는 5 μm 이상인 것, 홀의 폭 (b) 이 0.01 ~ 15 μm 인 것, 홀의 깊이가 1 ~ 200 nm 인 것, 길이 (a) (μm) 와 폭 (b) (μm) 의 비 (a/b) 가 1.5 이상인 것이 각각 바람직하다. 또한 바람직하게는, 홀의 방향 편차가 ± 10 도 이내, 홀의 길이가 6 μm 이상, 홀의 폭이 0.05 ~ 12 μm , 홀의 깊이가 2 ~ 150 nm, 길이 (a) (μm) 와 폭 (b) (μm) 의 비 (a/b) 가 2.0 이상이다.

일축 연신 방법에는 일반적으로 폭자유 일축 연신과, 폭고정 일축 연신이 있는데, 본 발명의 바람직한 광학 특성을 얻기 위해서는, 일방향으로만 주로 장력이 발생하는 폭자유 일축 연신이 바람직하다. 특히 폭자유 세로 일축 연신이 바람직하다. 또 습식연신, 건식연신이 있는데, 이들은 이용하는 열가소성 고분자에 의해 적절히 선택할 수 있다.

본 발명의 배향 필름은, 상기 방법, 즉 필름의 표면에 연신 방향에 대해 홀이 생기도록 일축 연신시킴으로써, 상기 필름 내부에 미세한 다수의 빈 구멍을 갖는 것이다. 이 일축 연신은 보통, 항복점 신장도보다 상당히 높은 신장도이고, 또 필름의 유리전이 온도 (T_g) 이하에서 행해진다. 필름 표면에 생기는 홀과 필름 내부에 생기는 미세한 다수의 빈 구멍은, 그 크기, 수, 존재 비율 등이 연신 배율, 연신 온도 등에 의해 영향을 받는다. 따라서, 이들 조건을 적절히 선택함으로써, 목적하는 산란 특성을 갖는 배향 필름을 수득할 수 있다.

본 발명에 따르면, 열가소성 고분자로 이루어지는 필름을, 예를 들면 용매에 침지하는 공정을 거치는 일 혹은 롤에 감아서 필름에 변형을 주는 일 없이 상기와 같이 일축 연신함으로써, 필름 내부에 미세한 다수의 빈 구멍을 생기게 하고, 상기한 뛰어난 특성의 필름을 수득할 수 있다.

일축 연신 공정에서, 연신이 시작된 필름은 항복점을 넘을 때, 혹은 넘어서부터 네킹이 일어나기 시작한다. 또 연신을 계속하면 필름 내부에 상기 빈 구멍이 생기고, 결국에는 파단한다. 열가소성 고분자로 이루어지는 필름을 네크 인율이 바람직하게는 25 ~ 70 % 가 되는 범위 내에서 선택하여 연신함으로써, 특이적인 산란 특성을 나타내는 본 발명의 배향 필름을 수득할 수 있다. 여기에서 네크 인율은, 연신 전의 막두께를 A, 연신 후의 막두께를 B 라고 한 경우, $100 \times (A-B)/A$ (%) 로 나타내는 것으로 한다. 다만 연신에서 행하는 경우에는 모든 연신종료 후에 상기 네크 인율이 되는 것이 바람직하다. 폴리카보네이트의 경우, 네크 인율을 35 ~ 60 % 로 하는 것이 바람직하다.

열가소성 고분자로 폴리카보네이트를 이용하여 세로 일축 연신할 때에는, 연신 배율 1.8 ~ 3.0 으로 연신함으로써 본 발명의 배향 필름을 적절히 제조할 수 있다. 특히, 정면의 빛을 산란하는 필름 ($\theta_{\min} < \theta_{\max}$) 을 제조하는 경우에는, 연신 배율 2.3 ~ 3.0 으로 연신하는 것이 바람직하다. 또 경사로부터 들어오는 빛을 산란하는 필름 ($\theta_{\min} > \theta_{\max}$) 을 제조하는 경우에는, 연신 배율 1.8 ~ 2.3 으로 연신하는 것이 바람직하다. 다만 연신인 경우는 전체 연신공정 종료후에 상기 배율이 되는 것이 바람직하다. 또 일축 연신공정에서의 연신 온도는, 바람직하게는 필름의 T_g 이하, 보다 바람직하게는 T_g-50 ($^{\circ}\text{C}$) ~ T_g 의 범위이다.

예를 들면 4,4'-디히드록시디페닐프로판(비스페놀A) 과 포스겐으로 제조할 수 있는 폴리카보네이트 (폴리-4,4'-디옥시디페닐-2,2-프로판카보네이트) 를 메틸렌클로라이드에 용해시켜서 수득된 도프로부터 습식제막한 미배향 필름을 이용하는 경우를 설명한다. 이 때, 이러한 폴리카보네이트로 이루어지는 필름의 유리전이점 온도 T_g' (°C) 로 한 경우, 이 미배향 필름은 연신온도 D (°C) 가 $T_g' - 50 \leq D \leq T_g'$, 바람직하게는 $T_g' - 30 \leq D \leq T_g'$ 이며, neck 인율이 35 % 이상 60 % 이하가 되는 조건으로 연신하는 것이 바람직하다. 여기에서 T_g' 는 용매 (이 경우는 메틸렌클로라이드) 를 함유한 필름의 유리전이점 온도이고, 상기 필름 중에 함유하는 용매량에 의해 변화 (용매량 증가에 따라 저하) 한다. 또 필름 중에 상기 연신온도 범위에서 액체 또는 기체가 되는 기타 첨가물을 첨가한 경우에도 상기 연신온도에서 연신하는 것이 바람직하다. 필름 중의 첨가물로 상기 연신온도 범위에서 고체가 되는 첨가물을 이용한 경우에는 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

본 발명의 배향 필름을 제조하는데는, 투명성 및 균일성의 면에서 유연제막법으로 수득한 필름을 상기 일축 연신하는 것이 바람직하다. 이 경우에는, 이러한 필름 중에는 사용한 용매를 바람직하게는 15 중량% 까지 함유하고 있어도 된다. 그리고 연신 후의 배향 필름 중의 용매량은 3 중량% 이하로 하는 것이 바람직하며, 1 중량% 미만이 보다 바람직하다.

특히, 폴리카보네이트의 경우, 유연제막에서 이용한 용매로서 상기 메틸렌클로라이드 외에 예를 들면 디옥솔란이 바람직하게 이용된다.

또 본 발명의 빈 구멍을 갖는 배향 필름은 보통 광학 이방성을 갖는다. 일반적으로 열가소성 고분자로 이루어지는 필름을 일축 연신한 것은 그 연신 방향으로 광학축을 갖는 광학 이방체가 되고, 광학 이방성을 나타낸다. 여기에서 말하는 광학 이방성은, 필름면 내에서의 지상축 (遲相軸) 방향의 굴절율과 진상축 (進相軸) 방향의 굴절율 차이인 복굴절 Δn 과 막두께 d 의 합인 $\Delta n \cdot d$ (리터레이션) 으로 나타낸다. 본 발명의 필름에서는 배향방향이 연신축과 일치한다. 양의 고유 복굴절율을 갖는 열가소성 고분자를 이용한 경우에는, 연신축은 지상축 방향이 되고, 음의 고유 복굴절율을 갖는 열가소성 고분자를 이용한 경우에는, 진상축과 일치한다. 필요로 하는 $\Delta n \cdot d$ 크기는 용도에 따라 다르므로 일률적으로는 말할 수 없지만, 50 nm 이상이 바람직하다. 본 발명의 배향 필름이 갖는 광학 이방성을 적극적으로 이용하면, 예를 들면 STN (수퍼 트위스트 네마틱) 모드에서의 색보상과 시야각 확대를 모두 겸비한 필름을 제조하는 것도 가능하다. 이 경우, 지상축방향의 분포는 $\pm 10^\circ$ 이내인 것이 바람직하다. 본 발명의 빈 구멍을 갖는 배향 필름은, 폴리카보네이트로 이루어지는 필름을 이용하여 일축 연신하여 제조되는 경우에는 광학 이방성을 나타내는 $\Delta n \cdot d$ 가 파장 590 nm 에서 측정했을 때 200 nm 이상이어도 된다. $\Delta n \cdot d$ 을 200 nm 이상으로 함으로써 예를 들면 액정 표시 장치의 색보상 필름으로서도 사용할 수 있다.

본 발명의 배향 필름은 액정 표시 장치에 적용함으로써 시야각을 개선할 수 있다. 이 경우 이러한 배향 필름은 액정층에 대해 관측자측에 배치하는 것이 바람직하다. 여기에서 액정 표시 장치란, 예를 들면 액티브 매트릭스 구동, 단순 매트릭스 구동에서 선택되는 구동방식과, 예를 들면 트위스트 네마틱, 수퍼 트위스트 네마틱, 강유전성 액정, 반강유전성 액정 모드에서 선택되는 액정 모드를 조합시켜서 이용한 표시장치를 들 수 있으나, 물론 이에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 배향 필름은 각도특이적 광 산란성이 뛰어나고, 주로 시인성이 뛰어난 방향의 빛을 특정 방향으로 넓힐 수 있기 때문에 액정 표시 장치의 시야각을 넓히는 것이 가능하다. 이러한 배향 필름은 한 장 이용해도 효과가 있지만, 복수 장 이용해도 된다. 액정 표시 장치의 시야각 개선 필름으로 이용할 때는 수학식 Ia 및 수학식 IIa 로 정의되는 최대의 평행 광선 투과율 ($T_{max} (\%)$) 은 20 % 이상인 것이 바람직하다.

편광판을 이용한 액정 표시 장치에서는, 본 발명의 배향 필름은 액정층보다 관측자측에 있으면 되고, 편광판보다도 외측에서도 내측에 배치해도 된다. 단, 본 발명의 배향 필름에서 광학 이방성이 존재하고 또 편광판의 내측에 장착하는 경우, 이 광학 이방성이 착색 등의 문제가 되는 경우에는 편광판의 편광축 또는 흡수축과 이 배향 필름의 진상축 또는 지상축을 맞춤으로써 이 문제를 피할 수 있다. 동일하게 편광판의 외측에 붙여질 때도 예를 들면 편광안경으로 액정 표시 장치를 관찰하였을 때, 배향 필름의 광학 이방성에 의해 착색 등의 문제가 생기는 경우에도 편광판의 편광축 또는 흡수축과 이 배향 필름의 진상축 또는 지상축을 맞춤으로써 피할 수 있다. 편광판의 외측에 이용할 때, 광학 이방성의 존재가 문제가 되지 않는 경우에는, 목적에 따라 적당한 각도로 부착하는 것이 가능하다. 또 본 발명의 배향 필름은 한 장이라도 액정 표시 장치의 시야각 개선에 효과가 있지만, 2 장을 이용해서 서로의 연신축을 직교시켜 위치차를 무시하고 이용해도 된다. 또 이러한 배향 필름은 광학 이방성을 무시하여 어닐링 처리 등을 해도 된다.

또 액정 표시 장치용 시야각 개선 필름의 광학 특성은, 적용하는 액정 표시 장치에 맞추어 설정할 수 있다. 백 라이트 시스템에서의 렌즈 시트를 이용한 빛을 모으는 방법도 시야각을 개선하기 위한 중요한 인자이다. 본 발명의 배향 필름은, 백 라이트 시스템에서의 광 산란성 필름으로 이용하면 특정 방향의 휘도를 높일 수 있고, 시야각의 개선에 효과적이다. 특히 렌즈 시트 위에 설치함으로써 정면의 휘도는 거의 변화시키지 않으면서 렌즈 시트의 경사 방향에서 본 휘도상승을 억제할 수 있다는 액정 표시 장치의 표시품위를 향상시키는 것이 가능하다.

본 발명의 배향 필름은 위상차 필름, 편광 필름 및 액정층을 구성하는 기판에서 선택되는 일 중 이상과 조합시켜서 이용할 수 있다. 본 발명의 배향 필름은 배향 필름/편광 필름/위상차 필름의 순으로 조합시켜 이용하는 것이 바람직하다. 이렇게 이들을 조합시켜서 액정 표시 장치로 이용한 경우, 반사손실 등의 관계에서 가능한 한, 예를 들면 접착제를 통해 밀착시켜서 부착시키는 것이 바람직하다. 접착제로는 빛의 계면반사손실을 억제하기 위해 이런 배향 필름과 굴절율이 가능한 한 가까운 것을 이용하는 것이 바람직하다.

또 본 발명의 배향 필름은 널리 표시장치 등의 광학장치 부재로 이용할 수 있다. 예를 들면, 상기에 서술한 액정 표시 장치의 백 라이트 시스템에서의 광 산란판으로서의 기타 반사형 액정 표시 장치에서, 금속막 등의 반사막을 적층한 광 반사판으로, 혹은 그 장치의 배면(관측자와 반대측)에 금속막을 설치했을 때, 그 필름을 전면(관측자측)에 설치하는 전방산란 필름으로 이용할 수 있다. 이 경우에는 보통, 반사판으로는 거울면 반사하는 것을 이용할 수 있다. 상기 어떤 경우에도 금속막으로서의 편평한 거울면 상인 것뿐아니라 예를 들면 블레이즈 상의 금속막을 이용하는 것도 가능하다. 블레이즈 상의 금속막을 이용한 경우에는, 특히 반사각도의 지향성을 자유롭게 설계하는 것이 가능하다. 또 이 광반사판은 투사형 표시장치의 투과, 반사형 스크린으로도 이용할 수 있다. 이들 용도에서는 본 발명의 배향 필름을 광 산란판으로 이용하고 있다. 그리고 보통의 산란판, 예를 들면 구형(球形) 비즈를 수지에 섞은 구성을 갖는 것과 비교하여 본 발명의 배향 필름을 이용한 경우에는 산란하는 방향을 제어하는 것이 가능하기 때문에, 예를 들면 특정 방향에 휘도가 높은 반사 필름을 보다 얻기 쉽다는 이점이 있다.

이러한 금속으로는 예를 들면 스테인리스, 알루미늄, 금, 은, 백금 및 이들의 합금을 들 수 있다. 금속막의 두께는 10 ~ 10000 Å 의 범위가 바람직하다. 또 이러한 배향 필름을 복수 장 이용하여 이것에 반사막을 적층해도 된다. 금속막의 적층방법으로는, 공지의 스퍼터링 기술, 도공기술, 증착기술, 졸겔 도공기술 등을 이용할 수 있다.

블레이즈 상의 금속막의 형성방법으로는, 예를 들면 이하의 두 개의 방법을 들 수 있다. 하나는 소망하는 블레이즈 상의 금형을 작성하여 본 발명의 편측 면에 그 형상을 열로 전사, 블레이즈 상이 된 면 위에 스퍼터링이나 증착법 등으로 금속막을 적층시킨다. 기타, 동일하게 블레이즈 상의 금형을 작성하여 금형과 본 발명의 필름 사이에 빛 또는 열경화 수지 등을 끼워두고 경화 후에 금형을 벗긴 후, 블레이즈 상의 면 위에 스퍼터링이나 증착법 등으로 금속막을 적층시키는 방법을 들 수 있다.

상기와 같은 본 발명의 배향 필름에 금속막 등으로 이루어지는 반사막을 설치한 반사 필름은, 예를 들면 재귀반사성 반사 부재로서 도로표식에 이용할 수 있다. 이 반사 필름은 배향 필름의 배향방향(=연신 방향)에 거의 평행하게 필름 표면에 수직인 면상에 입사광선이 있고, 또 배향 필름 측으로부터 빛을 입사한 경우, 입사광선 방향과 거의 동일 방향으로 강하게 빛을 반사한다는 상기 반사부재의 특징을 이용한 것이다. 이 경우, 배향 필름은 복수 장 이용하는 것도 가능하다.

또 본 발명의 배향 필름은, 다른 용도로서 광선투과율이 입사각에 의해 다르다는 특징을 이용하여, 예를 들면 건재용 유리판 또는 투명한 고분자 시트와 접합시킴으로써, 상기 배향 필름을 통해 보는 경치가 어느 방향으로부터 봤을 때는 보이지만, 다른 각도에서 봤을 때는 잘 보이지 않는, 시계를 제어하는 시계제어 필름으로서 이용할 수 있다. 시계제어 필름으로 이용할 때에는, 수학적 Ia 및 수학적 IIa 에서 정의되는 최대 광선투과율(Tmax (%))을 20 % 이상으로 하는 것이 바람직하다.

또한, 본 발명의 배향 필름은 여러 가지 광학 특성을 취하는 것이 가능하다. 예를 들면 이러한 배향 필름의 최소 광선투과율을 부여하는 입사 각도로 입사한 경우에 수득되는 출사광의 산란 상태가 등방적이 아니라 이방적인 경우, 이 배향 필름을 건재용 유리판 또는 고분자로 이루어지는 투명한 필름 또는 시트와 접합시킴으로써, 실내에서의 채광이라는 관점에

서 소위 불투명 유리와는 다른 특이적인 산란성을 갖는 젖빛 유리를, 예를 들면 건재용이나 자동차용으로 공급할 수 있다

여기에서 말하는 이방적인 산란 상태란, 도 5에 나타난 바와 같은 광학계에서, 출사광의 검출방향을 시료평면상에 투영했을 때 시료평면상에서의 출사광의 검출방향각도를 α ($^{\circ}$), 출사광의 검출방향과 입사광의 입사방향이 이루는 각을 β ($^{\circ}$)라고 한 경우, β 를 일정하게 하여 α 를 변화시킨 경우, 출사광의 검출강도가 α 에 의존하여 변화하는 현상을 가리킨다. 또 도 5에서 부호 20은 시료 필름, 부호 21은 검출기, 부호 22는 광원, 부호 23은 입사광, 부호 24는 출사하는 산란광선이다.

본 발명의 배향 필름은 필요에 따라 공지의 하드코트 처리, 반사방지 처리, 방현 처리 등을 편면 또는 양면에 해도 된다. 이들 처리에는, 예를 들면 아크릴폴리머, 실리콘폴리머 등의 광경화성 수지나 열경화성 수지, 산화규소 등의 금속산화물 등을 들 수 있다. 처리 시에는 접착제를 사용해도 된다. 산화방지성을 부여하기 위해 배향 필름상에 금속막을 형성시켜도 된다.

또한 본 발명의 배향 필름은 ITO 막으로 대표되는 인듐산화물로 이루어지는 투명 도전층을 적층하여 전극으로 이용할 수도 있다.

또 본 발명의 배향 필름은, 투명 폴리머로 이루어지는 필름 또는 시트와 조합시켜서 이용할 수 있다. 이러한 고분자로는, 예를 들면 폴리카보네이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르, 폴리메틸메타크릴레이트 등의 아크릴계폴리머, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리염화비닐, 폴리에테르술폰, 폴리술폰, 폴리알릴레이트, 트리아세틸셀룰로오스 등을 들 수 있다. 이러한 필름 또는 시트의 두께는 0.01 ~ 5 mm 가 바람직하다.

본 발명의 배향 필름은 입사 각도에 의해 빛의 산란성이 변화하는 광학 특성을 손상시키지 않는 범위에서, 예를 들면 연신 용이성이나 표면평활성을 개량하기 위한 첨가제, 실리카 등의 활제를 함유하고 있어도 된다. 이러한 첨가제로는, 예를 들면 크실렌, 알콜류, 케톤류 등의 유기용매, 아크릴계나 실리콘, 금속산화물계 등의 미립자, 필러를 들 수 있다. 이 경우, 첨가제의 첨가량으로는 상기 열가소성 고분자에 대해 10 중량% 이하인 것이 바람직하다.

본 발명에 따르면, 열가소성 고분자로 이루어지는 필름을 일축 연신함으로써, 입사한 빛이 투과할 때 입사 각도에 의해 그 빛을 산란시키는 필름, 즉 광 산란성 제어 필름을 제공할 수 있다. 이러한 필름은 연신 방향으로 배향되어 있고, 목적에 따른 필름을 수득하기 위해서 그 연신조건을 적절히 선택함으로써 빛을 산란시키는 입사 각도를 변화시킬 수 있다. 본 발명의 배향 필름은 종래의 제막 설비를 이용하여 제조할 수 있고, 생산성도 높으며, 그 공업적 의의는 아주 크다.

실시예

다음에, 본 발명을 실시예에 의해 더 자세히 설명하는데, 본 발명은 이 예에 한정되지 않는다.

후술하는 실시예에서 그 평가는 다음과 같이 수행하였다.

(1) 헤이즈, 전광선 투과율의 측정

헤이즈 및 전광선 투과율은, 일본 공업규격 JIS K7105 「플라스틱의 광학적 특성 시험방법」에 준하여 적분구식 광선 투과율 측정장치로 측정하였다. 평가 장치로는 닛뽕덴쇼꾸고오교(주) 제조의 색차·탁도측정기(상품명 「COH-300A」)를 이용하였다.

(2) 평행 광선 투과율의 입사 각도 의존성 측정 및 평행 광선의 입사에 의한 출사광 산란 상태의 측정

입사 각도를 바꾸었을 때의 평행 광선의 투과율 및 투과한 산란광의 강도분포를, 광원을 할로겐 램프, 포토미터 검사기 앞에서 JIS Z8701 에서 정의되는 Y 값을 취득하기 위한 Y 시감도 필터가 설정된 광학계를 갖는 오오츠카덴시(주) 제조의 액정 표시 장치 평가 장치 (상품명 「LCD 5100」) 을 이용하였다. 검출기의 개구각은 약 3.5° , 샘플 상의 스포트직경은 수직입사에서 4 mm 의 원이다. 측정온도는 25°C 로 하였다. 평행 광선 투과율 입사 각도 의존성 측정에서의 광학계 및 평행 광선 입사에 의한 출사광 산란 상태의 측정에서의 광학계 개략도를 각각, 도 4, 도 5 에 나타낸다. 평행 광선 투과율 입사각 의존성 측정에서는 $R=0^\circ$, $\theta=0^\circ$ 일때의 블랭크를 투과율 100 % 로 하고, 한 편 평행 광선 입사에 의한 출사광 산란 상태의 측정에서는 샘플을 설치한 상태에서, $\alpha=0^\circ$, $\beta=0^\circ$ 의 상태를 100 % 로 설정하였다. 도 4 에서 부호 10 은 광원, 부호 11 은 검출기, 부호 12 는 입사 평행 광선, 부호 13 은 측정 샘플을 각각 나타낸다. 또 도 5 에서 부호 20 은 측정 샘플, 부호 21 은 검출기, 부호 22 는 광원, 부호 23 은 입사 평행 광선, 부호 24 는 출사 산란광선을 각각 나타낸다.

(3) 상대 반사율의 입사각 의존성의 측정

필름의 상대 반사율은 광원으로서 할로겐 램프를 이용하고 포토미터 검출기 앞에 JIS Z8701 에서 정의되는 Y 값을 얻기 위한 Y 시감도 필터가 설정된 광학계를 갖는 오오츠카덴시(주) 제조의 액정 표시 장치 평가 장치 (상품명 「LCD 5100」) 를 이용하여 평가하였다. 검출기의 개구각은 약 3.5° , 샘플 상의 스포트 직경은 수직입사에서 4 mm 의 원이다. 측정광학계 개략도를 도 16 에 나타낸다. 도 16 에서 부호 70 은 측정 샘플, 부호 71 은 광원, 부호 72 는 검출기, 부호 73 은 반사 측정광선, 부호 74 는 측정점, 부호 75 는 입사평행 광선이다. 본 측정은 투명 필름 기판 상에 스퍼터 방법으로 적층한 알루미늄/스테인리스의 2 층막을 이용하여 입사각 $a=-30^\circ$, 반사각 $b=30^\circ$ 일 때, 반사율을 100 % 로 설정하였다. 이하, 이 금속막을 리퍼런스 샘플이라고 부른다.

(4) 액정 표시 장치에서의 시야각의 평가

액정 표시 장치에서의 시야각은, 장치로서, 광원을 할로겐 램프, 포토미터 검출기 앞에 JIS Z8701 에서 정의되는 Y 값을 얻기 위한 Y 시감도 필터가 설정된 광학계를 갖는 오오츠카덴시(주) 제조의 액정 표시 장치 평가 장치 (상품명 「LCD 5100」) 를 이용하여 평가하였다. 검출기의 개구각은 약 3.5° , 샘플 상의 스포트직경은 수직입사에서 4 mm 의 원이다. 측정광학계 개략도를 도 9 에 나타낸다. 도 9 에서 부호 51 은 액정 표시 장치, 부호 52 는 검출기, 부호 53 은 측정되는 광원이다. 측정온도는 25°C 로 하였다.

또 실시예 1 에서는, SOCIETY FOR INFORMATION DISPLAY INTERNATIONAL SYMPOSIUM DIGEST OF TECHNICAL PAPER/VOLUME XXIV, p561 ~ 564 (1993) 에 기재된 방법을 참고로 하여 8 개조 표시를 한 후, 계조 반사, 글자깨짐, 글자 밝기, 콘트라스트를 평가함으로써 상 ($C=180^\circ$), 하 ($C=0^\circ$), 좌 ($C=-90^\circ$), 우 ($C=90^\circ$) 방향에서의 시인성이 좋은 범위인 시야각 범위를 평가하였다.

(5) 주사형 전자현미경에 의한 필름단면의 관찰

필름 단면은 액체질소 중에서 동결절단을 함으로써 형성하고, 게다가 약 3 nm 의 플라티나 코팅을 하였다. 전자현미경으로는 (주)히타치세이사쿠쇼 제조의 주사형 전자현미경 (상품명 「S-900」) 을 이용하였다. 가속전압은 3.0 kV 로 하였다.

(6) 원자간력 현미경에 의한 필름 표면의 관찰

필름 표면은 세이코덴시고오교(주) 제조의 원자간력 현미경 (상품명 「SFA300」) 을 이용하여 필름 표면에서 임의의 20 μm 사방을 측정하였다.

(7) 유리전이점 온도의 측정

필름의 유리전이점 온도는 TA 인스트루먼트 저팬(주) 제조의 시차 열분석장치 (상품명 「DSC 2920」) 및 그 해석 소프트웨어로부터 구하였다. 유리전이점 온도는 DSC 차트에 유리전이점으로서 변화가 나타나는 부근에서의 최대 경사점을 유리

전이점으로 정의하였다. 또 승온속도는 20 °C/분으로 하였다.

(8) 분광투과율의 측정

필름의 분광 투과율은 더블 빔의 평행 광선을 갖는 (주)히타치세이사쿠쇼 제조 분광투과율 측정장치 (상품명 「U-3500」) 로 측정하였다.

(9) 광학 이방성의 측정

필름의 광학 이방성은 측정파장 (590 nm 에서의 $\Delta n \cdot d$ (Δn : 복굴절을, d : 막두께) 로 평가하였다. 측정장치로는 크세논 램프를 광원으로 하고, 광탄성 변조소자 및 모노크로메이터를 갖는 닛뎡분고(주) 제조 광원 에립소미터 (상품명 「M150」) 로 하였다.

용매를 메틸렌클로라이드로 한 유연제막법에 의해 폴리카보네이트 (데이진가세이(주) 제조의 폴리-4,4-디옥시디페닐-2,2-프로판카보네이트 (상품명 「C1400」), 수평균 분자량, 중량평균 분자량이 GPC 에 의한 폴리스티렌 환산 분자량으로 각각 22000, 74000 을 사용) 로 이루어지는 폭 15 cm, 막두께 75 μm 이며, 표 1 에 나타내는 특성을 갖는 투명 미연신 필름을 수득하였다. 또 이 필름의 유리전이점 온도는 159 °C 이었다.

이 필름을 도 2 의 모식적으로 나타내는 세로 30 cm, 가로 30 cm 의 가열연신 존을 갖는 세로 일축 연신장치로 표 1 의 조건으로 연신하여 본 발명의 배향 필름 (1) 을 수득하였다. 또 도 2 에서 부호 1 ~ 4 는 니프를, 부호 5 는 가열연신 존, 부호 6 은 열가소성 고분자 필름이다.

이리하여 수득한 필름 (1) 의 특성을 표 1 에 나타낸다. 또 파장 400 ~ 1500 nm 까지의 분광 투과율 분포를 도 3 에 나타낸다. 또 도 4 의 광학계에서 측정한 평행 광선 투과율인 R , θ 의존성을 도 6 에 나타낸다. 도 6 에서는 $R=0$, 90 ° 일 때 θ 를 양의 값으로 나타내고, 한 편 $R=-90$ °, 180 ° 일 때 θ 를 음의 값으로 나타내었다. 또 도 6 에서는 $R=0$ °, 90 °, -90 °, 180 ° 에서의 평행 광선 투과율의 R 의존성을 하나의 도에 나타내었기 때문에 $R=-90$ °, 180 ° 일 때 θ 는 음의 값으로 되어 있지만, 수학적 Ia 및 수학적 IIa 에서는 이들 음의 값은 양의 값으로 변환하여 고려하는 것으로 한다. 도 6 의 그래프 중, 횡축은 θ (°), 종축은 평행 광선 투과율 (%), 실선은 $R=\pm 90$ ° 에서의 결과, 파선은 $R=0$, 180 ° 에서의 결과이다. 이하의 도 15, 19, 24 에서도 동일하다.

또한 필름 표면에 수직이고, 또 연신 방향에 평행으로 자른 단면을 주사형 전자현미경으로 관찰하였다. 도 1 은 촬영 배율 2000 배인 상이고, 필름 내부에 미세한 빈 구멍이 다수 존재하는 것을 확인하였다.

또 원자간력 현미경을 이용하여 이 필름 표면에서의 임의의 20 μm 사방을 관찰하였더니, 홈의 길이 1 μm 이상, 폭 0.01 ~ 3 μm , 깊이 1 ~ 500 nm, 홈의 길이와 폭의 비가 1.5 이상인 홈이 복수 개 보이고, 또 홈은 길이방향의 방향 분포가 ± 10 ° 이내였다. 이 홈의 길이방향은 연신 방향과 거의 직교하고 있다.

또 이 필름 (1) 내부의 막두께 방향에서의 거의 중앙부를 배율 400 배의 광학현미경으로 관찰하였다. 지상축인 연신축에 대해 거의 수직 방향으로 늘어난, 투과광 강도가 상대적으로 낮기 때문에 양부에 보이는 미소한 광학적 암공이 다수 관찰되었다.

또 이 필름 (1) 의 열적 내구시험을 행하였다. 1000 시간 90 °C 의 내열시험과, 1000 시간 60 °C 90 % (상대습도) 의 내습열 시험을 각각 행하였는데, 필름의 광학 특성은 거의 변화하지 않았다.

광중합개시제 (치바가이기가사 제조 일가큐어 184) 를 3 중량% 함유하는 폴리에스테르아크릴레이트계 모노머 (도아고세이(주) 제조 M309) 를 1-메톡시-2-프로판올에 용해한 용액을 준비하였다. 이것을 상기 필름의 양면에 도포하여 건조한 후, 질소분위기하에서 자외선을 조사하여 상기 필름 표면에 4 μm 의 광경화막을 형성시켰다.

수득한 필름에서 상기 광학 특성을 측정하였는데, 거의 표 1 과 동일한 광학 특성을 갖고 있었다. 이처럼, 필름 표면에 존재하고 있는 홈을 메워버려도 거의 광학 특성에 변화가 없기 때문에, 필름 표면의 홈 길이나 깊이 등은 발명의 광산란 특성을 실질적으로 결정하고 있는 것이 아니라, 필름 내부의 빈 구멍의 존재가 광학 특성을 본질적으로 결정하고 있다는 것을 알 수 있다.

계속하여 상기 필름 (1) 을 다음과 같이 액정 표시 장치에 실제로 장착하여 평가하였다. 먼저 백 라이트 광원으로는 시판품인 닛뎡덴끼(주) 제조의 노트형 PC (상품명 「PC-9801N/E」) 에 이용되고 있는 백 라이트 시스템을 이용하였다. 액정 셀로는, 셀 갭 8.1 μm 의 IT0 및 폴리이미드가 부착된 90 ° 좌 비틀림유리 셀을 이용하였다. 액정은 메르크사 제조의 액정 (상품명 「S811」) 을 0.5 중량% 함유한 같은 메르크사 제조의 액정 (상품명 「ZLI2293」) 을 이용하여 90 ° 트위스트 네마틱 셀을 제작하였다. 표시부분인 IT0 의 면적은 1 × 1 cm^2 이었다. 또 도 7 에 나타난 바와 같이, 산리쓰(주) 제조의 편광 필름 (상품명 「LLC2-9218S」) 를 접착제를 이용하여 액정 셀의 양측에 붙이고, 상술한 백 라이트 시스템의 위에 설치함으로써, 노멀리 화이트 모드의 트위스트 네마틱 액정표시 장치를 제작하였다. 또 도 7 에서 부호 30 은 백 라이트, 부호 31 은 백 라이트측 편광필름, 부호 32 는 백 라이트측 편광 필름 투과축, 부호 33 은 백 라이트측 유리기판, 부호 34 는 백 라이트측의 유리기판 상에 형성된 폴리이미드 배향막의 러빙방향, 부호 35 는 관측자측의 유리기판, 부호 36 은 관측자측의 유리기판 상에 형성된 폴리이미드 배향막의 러빙 방향, 부호 37 은 관측자측의 편광 필름, 부호 38 은 관측자측의 편광 필름 투과축 방향이다.

그리고 상기 평가방법으로 상기 필름의 시야각을 평가하였다. 좌방향 ($c=-90^\circ$), 우방향 ($c=90^\circ$), 하방향 ($c=0^\circ$), 상방향 ($c=180^\circ$) 에서 각각 20 °, 30 °, 10 °, 10 ° 의 시야각 범위를 갖고 있다는 것을 알았다.

다음에, 상기에서 제작한 필름 (1) 을 도 8 에 모식적으로 나타내는 바와 같이, 편광 필름 위에 접착제를 이용하여 설치하여 동일하게 평가하였다. 또 도 8 에서, 부호 40 은 백 라이트, 부호 41 은 백 라이트측의 편광판, 부호 42 는 백 라이트측의 편광 필름 투과축, 부호 43 은 백 라이트측의 유리기판, 부호 44 는 백 라이트측의 유리기판 상에 형성된 폴리이미드 배향막의 러빙 방향, 부호 45 는 관측자측의 유리기판, 부호 46 은 관측자측의 유리기판상에 형성된 폴리이미드 배향막의 러빙방향, 부호 47 은 관측자측의 편광 필름, 부호 48 은 관측자측의 편광 필름 투과방향, 부호 49 는 본 발명 필름 (1), 부호 50 은 본 발명 필름 (1) 의 연신축방향이다. 즉 관측자측의 유리기판 상에는 편광 필름/접착층/본 발명의 필름 (1) 이라는 구성의 적층 편광 필름이 접착층을 통해 붙여져 있다.

이 필름을 이용하여 상기의 평가방법으로 평가하였더니, 좌방향 ($c=-90^\circ$), 우방향 ($c=90^\circ$), 하방향 ($c=0^\circ$), 상방향 ($c=180^\circ$) 에서 각각 30 °, 30 °, 20 °, 20 ° 의 시야각 범위를 갖고 있다는 것을 알았다. 즉, 상기 필름 (1) 을 이용함으로써 시야각 범위가 확대한다는 것을 나타낸다.

또 도 7, 8 의 구성도에 표시되어 있는 각도 및 상기의 상하좌우 방향의 각도 정의는, 도 9 의 측정광학계에 기재되어 있는 것과 동일하다.

용융제막법으로 폴리카보네이트 (폴리-4,4'-디옥시디페닐-2,2-프로판카보네이트, 수평균 분자량, 중량평균 분자량은 GPC 에 의한 폴리스티렌 환산분자량으로 각각 14000, 45000) 로 이루어지는 폭 23 cm, 막두께 75 μm 이고, 표 1 에 나타난 특성을 갖는 투명 미연신 필름을 수득하였다. 또 이 필름의 유리전이점 온도는 154 °C 였다.

이 투명 미연신 필름을 이용하여, 실시예 1 에서 이용한 연신기를 이용하여 표 1 에 나타난 연신 조건으로 세로 일축 2 단 연신을 실시하고 목적한 필름 (2) 를 수득하였다.

이렇게 하여 수득한 필름 (2) 의 광학 특성을 표 1 에 나타낸다.

이 필름 (2) 에 대해, 실시예 1 과 동일하게 필름 표면에 수직이고, 또 연신 방향으로 평행하게 자른 단면에 대해 주사형 전자현미경으로 관찰하였더니 미세한 다수의 빈 구멍을 갖는다는 것을 확인하였다.

실시예 1 과 동일하게 원자간력 현미경으로 이 필름 표면에서의 임의의 20 μm 사방을 측정한 상을 도 10 에 나타내었다.

도 의 좌우방향이 연신 방향이다. 도 10 으로부터 흠이 몇 개 관측되고, 그 중 도 10 의 거의 중앙부근에 보이는 흠은 길이 20 μm 이상, 폭이 양단, 중앙부에서 각각 0.7 μm , 0.6 μm , 0.6 μm , 깊이가 양단, 중앙부에서 각각 19 nm 이며, 또 흠의 길이방향이 거의 연신 방향에 수직이었다. 또 이 필름 표면의 반대면에 대해서도, 동일한 흠이 존재한다는 것을 확인하였다.

또 이 필름 (2) 의 내부를 배율 400 배의 광학 현미경을 이용하여 관찰하였다. 그 상을 도 11 에 나타낸다. 지상 축인 연신축 (도면의 좌우방향) 에 거의 수직 방향으로 늘어난 미세한 광학적 암공이 다수 관측된다는 것을 알았다.

또 이 필름 (2) 의 열적 내구시험을 실시예 1 과 동일하게 하였는데, 시험후도 거의 특성에 변화는 없었다.

또 이 필름 (2) 의 양 표면에, 실시예 1 과 동일하게 4 μm 의 광경화막을 형성하고 상기 광학 특성을 측정하였는데, 거의 표 1 과 동일한 광학 특성을 얻었다.

이 필름 (2) 를 투명한 두께 2 mm 의 유리판 상에 접착제를 통해 부착시켰다. 이 유리를 통해 경치를 보면, 필름 법선 방향으로부터 봤을 때 흐려서 경치가 잘 보이지 않지만, 연신 방향으로 각도를 바꿔가면 각도에 따라 점점 투명해져 경치가 잘 보이게 된다.

실시예 1 과 동일하게 하여 폭 15 cm, 막두께 75 μm 로 이루어지는 표 1 에 나타낸 특성을 갖는 투명 미연신 필름을 수득하였다. 또 이 필름의 유리전이점 온도는 119 $^{\circ}\text{C}$ 였다.

이 투명 미연신 필름을 이용하여 실시예 1 에서 이용한 연신기를 이용하여 표 1 에 나타낸 연신 조건으로 세로 일축 연신을 실시하고 목적하는 필름 (3) 을 수득하였다.

이리하여 수득한 필름 (3) 의 광학 특성을 표 1 에 나타낸다.

이 필름 (3) 에 대해서, 실시예 1 과 동일하게 필름 표면에 수직이고, 또 연신 방향으로 평행하게 자른 단면에 대해 주사형 전자현미경으로 관찰하였더니 다수의 빈 구멍을 갖는다는 것을 확인하였다.

실시예 1 과 동일하게 원자간력 현미경으로 이 필름 표면에서의 임의의 20 μm 사방을 측정한 상을 도 12 에 나타내었다. 도면의 좌우방향이 연신 방향이다. 도 12 로부터 흠이 몇 개 관측되고, 그 중 도 12 의 거의 중앙부근에 보이는 흠은 길이 12 μm 이상, 폭이 양단, 중앙부에서 각각 5 μm , 4 μm , 6 μm , 깊이가 양단 중앙부에서 각각 50 nm, 40 nm, 80 nm 이며, 또 흠의 길이방향이 거의 연신 방향에 수직이었다. 또 이 필름 표면의 반대면에 대해서도, 동일한 흠이 존재한다는 것을 확인하였다.

또 이 필름 (3) 의 내부를 배율 400 배의 광학 현미경을 이용하여 관찰하였다. 지상축인 연신축에 거의 수직 방향으로 늘어난 미세한 광학적 암공이 다수 관측되었다.

또 이 필름 (3) 의 열적 내구시험을 실시예 1 과 동일하게 하였는데, 시험후도 거의 특성에 변화는 없었다.

또 이 필름 (3) 의 양 표면에, 실시예 1 과 동일하게 4 μm 의 광경화막을 형성하고 상기 광학 특성을 측정하였는데, 거의 표 1 과 동일한 광학 특성을 얻었다.

이 필름 (3) 을 투명한 두께 4 mm 의 아크릴판 상에 접착제를 통해 부착시켰다. 이 유리를 통해 경치를 보면, 법선 방향으로부터 봤을 때 흐려서 경치가 잘 보이지 않지만, 연신 방향으로 각도를 바꿔가면 각도에 따라 점점 투명해져 경치가 잘 보이게 된다는 것이 확인되었다.

실시예 1 과 동일하게 폭 15 cm, 막두께 75 μm 이고, 표 1 에 나타낸 특성을 갖는 투명 미연신 필름을 수득하였다. 또 이 필름의 유리전이점 온도는 119 $^{\circ}\text{C}$ 였다.

이 투명 미연신 필름을 이용하여 실시예 1 에서 이용한 연신기를 이용하여 표 1 에 나타낸 연신 조건으로 세로 일축 연신을 실시하고 목적하는 필름 (4) 을 수득하였다.

이리하여 수득한 필름 (4) 의 광학 특성을 표 1 에 나타낸다.

이 필름 (4) 에 대해서, 실시예 1 과 동일하게 필름 표면에 수직이고, 또 연신 방향으로 평행하게 자른 단면에 대해 주사형 전자현미경으로 관찰하였더니 미세한 다수의 빈 구멍을 갖는다는 것을 확인하였다.

실시예 1 과 동일하게 원자간력 현미경으로 이 필름 표면에서의 임의의 20 μm 사방을 측정하였다. 홀의 길이와 폭의 비가 1.5 이상인 홀이 복수 개 존재하고 있고, 또 홀의 길이방향의 방향 분포가 $\pm 10^\circ$ 이내였다. 또 이 필름 표면의 반대면에 대해서도 동일한 홀이 존재하였다.

또 이 필름 (4) 의 내부를 배율 400 배의 광학 현미경을 이용하여 관찰하였다. 그 상을 도 13 에 나타낸다. 도면의 좌우방향이 연신 방향이다. 지상측인 연신측에 거의 수직 방향으로 늘어난 미세한 광학적 암공이 다수 관측되었다

또 이 필름 (4) 의 열적 내구시험을 실시예 1 과 동일하게 하였는데, 시험후도 거의 특성에 변화는 없었다.

또 이 필름 (4) 의 양 표면에, 실시예 1 과 동일하게 4 μm 의 광경화막을 형성하고 상기 광학 특성을 측정하였는데, 거의 표 1 과 동일한 광학 특성을 얻었다.

이 필름 (4) 을, 후지쯔(주) 제조 노트북형 PC (상품명 「FMV-575NI/Y」) 에 부수된 STN (수퍼 트위스트 네마틱) 모드의 액정 표시 장치에, 상기 필름의 연신축을 화면의 종방향으로 하여 점착층을 통해 편광 필름 상에 한 장 부착시켰다. 즉, 관측자측의 유리기판 상에는 위상차 필름/점착층/편광필름/점착층/필름 (4) 으로 구성되는 적층타원 편광 필름이 점착층을 통해 부착되어 있는 구조로 되어 있다. 이 장치의 화면을 육안으로 관찰하였더니, 화면 횡방향의 시야각은 장착 전과 거의 동일하였으나, 상하방향에서 계조반전 및 글자깨짐이 생기지 않는 영역이 확대된다는 것이 확인되었다. 하방향쪽이 보다 효과가 크다는 것을 알았다. 또 오오츠카덴시(주) 제조 액정 표시 장치 평가 장치 (상품명 「LCD5100」) 를 이용하여 필름 (4) 의 정면광강도 (Y) 를 측정하였더니, 상기 필름 (4) 이 미장착되었 때의 광강도를 100 % 라 한 경우, 93 % 였다.

또 상기 필름 (4) 을 연신축을 화면의 횡방향으로 하여 부착시킨 경우에는, 상하방향의 시야각은 장착 전과 거의 동일하였지만, 좌우방향에서는 계조반전 및 글자깨짐이 생기지 않는 영역이 확대된다는 것이 확인되었다. 또 오오츠카덴시(주) 제조 액정 표시 장치 평가 장치 (상품명 「LCD5100」) 에 이 필름 (4) 을 이용하여 정면광강도 (Y) 및 좌우방향의 콘트라스트 변화를 측정하였더니, 상기 필름이 미장착된 경우의 광강도를 100 % 라 한 경우, 장착된 경우는 97 % 였다. 한 편, 콘트라스트 (2) 이상의 영역은 미장착된 경우, 좌우에서 90° (좌우 각각 45°) 인 것에 대해, 장착한 경우는 좌우 120° 이상 (좌우 각각 60° 이상) 이었다.

또 TAC (트리아세틸셀룰로오스) 필름 상에 반사방지층을 부착한 필름을 상기 필름 (4) 상에 점착층을 통해 부착시켰더니, 표면에 의한 반사가 억제되고, 또 시인성이 향상한다는 것이 확인되었다. 이 경우, 관측자측의 유리기판 상에는 위상차 필름/점착층/편광 필름/점착층/본 발명의 필름 (4)/점착층/TAC 필름/반사방지층으로 구성된 반사방지층 부착 적층타원 편광 필름이 점착층을 통해서 부착되어 있는 구조로 되어 있다.

또 반사방지층의 형성은 이하와 같이 행하였다. 광중합개시제 (치바가이기가사 제조 일가큐어 184) 를 3 중량% 함유하는 폴리에스테르아크릴레이트계 모노머 (도아고세이(주) 제조 M309) 를, 용제로 1-메톡시-2-프로판올에 용해한 용액을 준비하였다. 이것을 상기 필름 (4) 의 양표면에 도포하고 건조한 후, 질소분위기하에서 자외선을 조사하여 상기 필름 표면에 4 μm 의 광경화막을 형성시켰다. 다음에 스퍼터법을 이용하여 광경화막 상에 순서대로 ITO (굴절율 2.0, 막두께 240Å)/ SiO_2 (굴절율 1.46, 막두께 240Å)/ITO (산화인듐주석, 굴절율 2.0, 막두께 870Å)/ SiO_2 (굴절율 1.46, 막두께 910Å) 으로 이루어지는 다층막을 형성하여 반사방지층을 제작하였다.

또 이 필름 (4) 편측의 표면에 미세한 요철을 형성한 소위 방현 처리층을 형성시켰다. 이 필름을, 연신축을 화면의 횡방향으로 하고, 정착층을 통해 방현 처리층 측을 관측자측으로 하여 상술한 액정 표시 장치에 부착하였더니, 화면의 표면에 의한 거울면상의 반사가 억제되고, 또 시인성이 향상한다는 것이 확인되었다. 또 방현 처리층의 형성은 이하와 같이 하였다. 트리메틸올프로판에틸렌옥사이드 변성 아크릴레이트 (도아고세이가가꾸샤, 상품명 「아로닉스 M-350」) 100 중량부, 광중합개시제 1-히드록시시클로헥실페닐케톤 (치바가이기가사 제조, 상품명 「일가큐어 184」) 7 중량부, 평균 입자경 $4.5 \mu\text{m}$ 인 실리콘 수지 미립자 (도시바 실리콘사 제조, 상품명 「토스펠 145」) 0.1 중량부, 1-메톡시-2-프로판올 200 중량부를 혼합하여 용액을 상기 필름에 롤 코팅한 후, 60°C 1 분 건조하였다. 이어서 120 m/cm^2 의 고압 수은등을 이용하여 적산광량 약 800 mJ/cm^2 의 조건으로 광조사하여 막두께가 약 $3.5 \mu\text{m}$ 인 방현처리층을 형성하였다.

용융제막법으로 폴리에틸렌나프탈레이트로 이루어지는 폭 30 cm, 막두께 $90 \mu\text{m}$ 이고, 표 1 에 나타낸 특성을 갖는 투명 미연신 필름을 수득하였다. 또 이 폴리에틸렌나프탈레이트 수지의 점도평균 분자량은 20000 이었다. 이 필름의 폭 20 mm, 길이 80 mm 로 잘라내서 도 14 의 모식도에 나타낸 바와 같이 항온조 속에서 편측의 필름을 고정하고, 다른 한 쪽 끝을 금속 클립으로 당겨 표 1 에 기재된 조건으로 세로 일축 연신을 실시하였다. 도 14 에서 부호 60 은 열가소성 고분자 필름, 부호 61 은 이동 척, 부호 62 는 고정 척, 부호 63 은 척 이동방향을 나타낸다.

이렇게 하여 수득한 본 발명의 필름 (5) 의 광학 특성을 표 1 에 나타낸다.

이 필름 (5) 에 대해, 실시예 1 과 동일하게 필름 표면에 수직이고, 또 연신 방향으로 평행하게 자른 단면에 대해 주사형 전자현미경으로 관찰하였더니 미세한 다수의 빈 구멍을 갖는다는 것을 확인하였다.

실시예 1 과 동일하게 원자간력 현미경으로 이 필름 표면에서의 임의의 $20 \mu\text{m}$ 사방을 측정하였다. 홈의 길이와 폭의 비가 1.5 이상인 홈이 복수 개 존재하고 있고, 또 홈의 길이방향의 방향 분포가 $\pm 10^\circ$ 이내인 홈이 보였다. 또 이 필름 표면의 반대면에 대해서도 동일한 홈이 존재한다는 것을 확인하였다.

또 이 필름 (5) 의 내부를 배율 400 배의 광학 현미경을 이용하여 관찰하였다. 지상측인 연신축에 거의 수직 방향으로 연신된 미세한 광학적 암공이 다수 관측되었다.

또 이 필름 (5) 의 열적 내구시험을 실시예 1 과 동일하게 하였는데, 시험후도 거의 특성에 변화는 없었다.

또 이 필름 (5) 의 양 표면에, 실시예 1 과 동일하게 $4 \mu\text{m}$ 의 광경화막을 형성하고 상기 광학 특성을 측정하였는데, 거의 표 1 과 동일한 광학 특성을 얻었다.

실시예 1 과 동일하게 폭 23 cm, 막두께 $75 \mu\text{m}$ 이고, 표 1 에 나타낸 특성을 갖는 투명 미연신 필름을 수득하였다. 또 이 필름의 유리전이점 온도는 119°C 였다.

이 투명 미연신 필름을 이용하여 실시예 1 에서 이용한 연신기를 이용하여 표 1 에 나타낸 연신 조건으로 세로 일축 연신을 실시하고 목적하는 필름 (6) 을 수득하였다.

이리하여 수득한 필름 (6) 의 광학 특성을 표 1 에 나타낸다. 또 실시예 1 과 동일하게 도 4 의 광학계에서 측정한 평행 광선 투과율의 R, θ 의존성을 도 15 에 나타낸다.

이 필름 (6) 에 대해 실시예 1 과 동일하게 필름 표면에 수직이고, 또 연신 방향에 평행하게 자른 단면에 대해 주사형 전자현미경으로 관찰하였을 때 미세한 다수의 빈 구멍을 갖는다는 것을 확인하였다.

실시예 1 과 동일하게 원자간력 현미경으로 이 필름 표면에서의 임의의 $20 \mu\text{m}$ 사방을 측정하였다. 그 상으로부터 상기 필름의 연신 방향에 수직인 홈이 측정되었다. 홈은 길이 $15 \mu\text{m}$, 폭이 양단, 중앙부에서 각각 $9 \mu\text{m}$, $9 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m}$,

깊이가 양단, 중앙부에서 각각 50 nm, 50 nm, 70 nm 이며, 또 길이방향이 거의 연신 방향에 수직 방향인 홈이 보였다. 또 이 필름 표면의 반대면에 대해서도, 동일한 홈이 존재하였다.

또 이 필름을 배율 400 배의 광학 현미경을 이용하여 관찰하였다. 지상측인 연신축에 거의 수직 방향으로 늘어난 미세한 광학적 암공이 다수 관측되었다.

또 이 필름 (6) 의 열적 내구시험을 실시예 1 과 동일하게 하였는데, 시험후도 거의 특성에 변화는 없었다.

또 이 필름 (6) 의 한 측에 리퍼런스와 동일한 금속막을 스퍼터법으로 적층하고, 목적하는 반사 필름 (필름 (6)/스테인리스/알루미늄의 적층체) 를 제작하였다. 도 16 의 광학계로 측정한 상대 반사율의 입사각 의존성을 도 17, 18 에 나타낸다. 빛은 폴리카보네이트 측 (필름 (6) 측) 으로부터 입사하였다. 본 발명의 필름 (6) 의 연신 방향을 $c=0, 180^\circ$ 로 하였다. 도 17, 18 에서 필름 법선 방향을 0° 로 하여 입사각 a° 를 음의 각도로 나타내고, 반사각 b° 를 양의 값으로 나타내었다. 표 17 에서는 광원, 측정점, 검출기로 만들어지는 반사 필름에 수직인 평면과 반사 필름과의 교선이 $c=0, 180^\circ$ 의 방향과 평행인 경우, 도 18 에서는 상기 교선이 $c=\pm 90^\circ$ 의 방향과 평행한 경우의 측정결과이다. 도 17, 18 로부터 알 수 있는 바와 같이, 상대 반사율이 입사방향 (c°) 에 의해 크게 다르다는 것을 알았다. 도 17, 18 에서는 각각 $c=0^\circ, 90^\circ$ 의 경우에만 기재하였는데, 각각 $c=0^\circ$ 와 $c=180^\circ, c=90^\circ$ 와 $c=-90^\circ$ 는 동일한 결과가 된다.

또 이 반사 필름을 반사형 액정 표시 장치가 이용되고 있는 샤프 가부시끼가이샤 제조의 휴대 컴퓨터 (상품명 「자우루스 PI-6000」) 의 이면 반사 필름으로 이용하여, 실내에서 형광등을 점등시켜서 관찰하였다. 법선 방향 (화면의 정면) 에서 관찰해도 반사 필름에 의한 액정표면장치의 외측 배경이 비칠 우려는 없었다. 그리고 이 반사 필름의 부착 각도를 적당히 조정함으로써, 용도에 따라 보는 방향에 따라 밝기가 제어가능한 반사형 액정 표시 장치를 수득할 수 있다는 것을 알았다.

실시예 6 에서 이용한 투명 미연신 필름을 실시예 1 에서 이용한 연신기를 이용하여 표 1 에 나타낸 연신조건으로 세로 일축 연신을 실시하여 목적하는 필름 (7) 을 수득하였다.

이리하여 수득한 필름 (7) 의 광학 특성을 표 1 에 나타낸다. 또 실시예 1 과 동일하게 하여 도 4 의 광학계에서 측정한 평행 광선 투과율 R, θ 의존성을 도 19 에 나타낸다.

또 도 5 의 광학계를 이용하여, 평행 광선을 필름 표면의 법선 방향으로부터 입사한 경우, 평행 광선이 진행하는 방향을 중심으로 회전시킨 각도를 $\alpha = 0, 90, -90, 180^\circ$ 로 하고, 출사 산란광과 법선이 이루는 각 $\beta (^\circ)$ 로서 0° 부터 60° 까지 변화시켰을 때의 산란광의 강도분포를 도 20 에 나타낸다. 연신 방향은 $\alpha = 0, 180^\circ$ 방위이다. 도 20 에 의해 예를 들면 $\beta = 10^\circ$ 일 때 $\alpha = 90^\circ$ 이면 산란광 강도는 거의 0 % 이지만, $\alpha = 0^\circ$ 이면 산란광 강도 7 % 이며, 광산란하는 방향으로 각도 의존성을 갖는다는 것을 알았다. 또 도 20 에서는 $\alpha = 0, 90^\circ$ 일 때 β 를 양의 값으로 나타내고, 한 편 $\alpha = -90, 180^\circ$ 일 때 β 를 음의 값으로 나타내었다.

이 필름 (7) 을 실내의 유리창에 접착제를 이용하여 부착하였더니, $\alpha = 0, 180^\circ$ 방위에는 외광을 강하게 산란하지만, $\alpha = \pm 90^\circ$ 방위에서는 매우 약한 산란이 되고, 본 발명 필름의 특이적인 산란강도분포를 이용하여 실내의 외광 도입법을 제어할 수 있다는 것을 나타내었다.

이 필름 (7) 에 대해, 실시예 1 과 동일하게 필름 표면에 수직이고, 또 연신 방향으로 평행하게 자른 단면에 대해 주사형 전자현미경으로 관찰하였더니 미세한 다수의 빈 구멍을 볼 수 있었다.

실시예 1 과 동일하게 원자간력 현미경으로 이 필름 표면에서의 임의의 $20 \mu\text{m}$ 사방을 측정하였다. 그 상으로부터 상기 필름의 연신 방향에 수직인 홈이 측정되었다. 홈은 길이 $20 \mu\text{m}$, 폭이 양단, 중앙부에서 각각 $4 \mu\text{m}, 4 \mu\text{m}, 6 \mu\text{m}$, 깊이가 양단, 중앙부에서 각각 40 nm, 30 nm, 40 nm 이었다. 그리고 홈의 길이방향은 거의 연신 방향에 수직 방향이었다. 또 이 필름 표면의 반대면에 대해서도, 동일한 홈이 존재한다는 것을 확인하였다.

또 이 필름 (7) 을 배율 400 배의 광학 현미경을 이용하여 관찰하였다. 지상축인 연신축에 거의 수직 방향으로 늘어난, 투과광 강도가 상대적으로 낮아 암부에 보이는 미소한 광학적 암부가 다수 관측되었다.

또 이 필름 (7) 의 열적 내구시험을 실시예 1 과 동일하게 하였는데, 시험후도 거의 특성에 변화는 없었다.

이 필름 (7) 을 반사형 액정 표시 장치가 이용되고 있는 샤프가부시끼가이샤 제조의 휴대 컴퓨터 (상품명 「자우루스PI-6000」) 에서 관측자가 보아서 표면의 편광판 상에 점착제를 통해서 부착시키고, 전방 산란 필름으로서 이용하였다. 또 이 필름 (7) 상에는 방현 처리층이 형성되어 있는 것을 이용하였다. 이 방현 처리층은 이하와 같이 형성되었다. 트리메틸올프로판에틸렌옥사이드 변성 아크릴레이트 (도아고세이 가가꾸샤 제조의 상품명 「아로닉스 M-350」) 100 중량부, 광중합개시제 1-히드록시시클로헥실페닐케톤 (치바가이기가샤 제조, 상품명 「일가큐어 184」) 7 중량부, 평균입자계 $4.5 \mu\text{m}$ 인 실리콘 수지 미립자 (도시바 실리콘샤 제조, 상품명 「토스펠 145」) 0.1 중량부, 및 1-메톡시-2-프로판올 200 중량부를 혼합한 용액을 상기 필름에 롤 코팅한 후, 60°C 1 분 건조시켰다. 이어서 $120 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 의 고압 수은등을 이용하여 적산광량 약 $800 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 의 조건으로 광조사하고, 막두께가 약 $3.5 \mu\text{m}$ 의 방현 처리층을 형성하였다.

또 상기 반사형 액정 표시 장치로부터 이면의 반사 필름만 벗겨서 실시예 6 에서 제작한 것과 같이 금속막을 형성시킨 반사 필름을 편광판에 부착시켰다. 여기에서 이 반사 필름은 유연제막법으로 제작한 필름 표면 법선 방향으로부터 입사한 빛으로 측정하여 전광선 투과율 91 %, 헤이즈 0.3 % 인 폴리카보네이트 필름상에 금속막을 적층한 것이다. 이 때의 반사형 액정 표시 장치의 구성은 거의 도 21 과 동일하다. 도 21 에서 부호 81 은 본 발명의 필름 (7), 부호 82 는 편광판, 부호 83 은 유리 또는 플라스틱 기판, 부호 84 는 투명 전극, 부호 85 는 액정층, 부호 86 은 극명전극, 부호 87 은 유리 또는 플라스틱 기판, 부호 88 은 편광판, 부호 89 는 반사판을 나타낸다.

실내에서 형광등을 점등시켜서 화면을 관찰하였다. 그 화면의 법선 방향으로부터 관찰해도 반사 필름에 의한 액정 표시 장치의 외측 배경이 비칠 우려는 없었고, 또 전방 산란 필름 (필름 (7)) 의 부착각도를 적당하게 조정함으로써, 용도에 따라 보는 방향에 따라 밝기를 제어가능한 반사형 액정 표시 장치를 수득할 수 있다는 것을 알았다.

실시예 1 에서 이용한 백 라이트 시스템 상에 일방향으로 긴 미세한 프리즘으로 이루어지는 렌즈 시트 (다이닛뽕인사쓰샤 제조, 상품명 V7) 를 설치하고, 또 그 위에 실시예 6 에서 제작한 것과 동일한 본 발명의 필름 (6) 을 설치하였다. 그때, 렌즈 시트의 프리즘 길이방향은 패널 수평방향에 평행하게 설치하고, 한 편 이 필름 (6) 은 그 연신축이 프리즘 길이방향과 직교하도록 설치하였다. 렌즈 시트상에 이 필름 (6) 을 설치한 경우의 정면 휘도가, 설치하지 않은 경우의 정면 휘도를 100 % 라고 하여 오오츠카덴시(주) 제조의 액정 표시 장치 평가 장치 (상품명 「LCD 5100」) 으로 측정하였더니, 92 % 라는 것을 알았다. 다음에 휘도의 각도 의존성을 측정하였다. 광량 검출기와 백 라이트 시스템 상의 측정점으로 만들어지는 직선과 패널 법선이 이루는 각을 ϕ 라 하고, 각각 수직, 수평 방향을 측정하였다. 또 법선은 $\phi = 0^\circ$ 로 하였다. 백 라이트 상에 렌즈 시트를 설치한 것만의 구성에서는, 수직 방향에서 ϕ 가 $0^\circ \sim 60^\circ$ 까지는 ϕ 의 증가에 따라 휘도는 감소하지만, ϕ 가 $70^\circ \sim 90^\circ$ 부근이 되면 다시 휘도가 현저히 증가해버리고 표시품위가 저하한다. 한 편, 이 필름 (6) 을 렌즈 시트 상에 설치한 경우에는, 수직 방향에서 ϕ 의 증가에 따라 휘도가 감소하고, ϕ 가 $70^\circ \sim 90^\circ$ 부근이 되어도 휘도가 증가하는 일은 없었다.

또 이 필름 (6) 을 포함하는 백 라이트 시스템 상에 닛뽕덴끼(주) 제조의 노트형 PC (상품명 「PC-9801N/E」) 에 사용되고 있는 액정 표시 구동부를 설치하였다. 구성을 표 22 에 나타내었다. 정면 휘도가 향상하고 패널 수직 방향의 ϕ 가 $70^\circ \sim 90^\circ$ 부근이 되어도, 휘도가 증가하는 일이 없는 표시품위가 높은 액정 표시 장치가 수득되었다. 도 22 에서 부호 90 은 시판하는 백 라이트 시스템, 부호 91 은 시판하는 렌즈 시트, 부호 92 는 본 발명의 필름 (6), 부호 93 은 시판하는 액정 표시 구동부이다.

실시예 7 에서 제작한 본 발명 필름 (7) 을 한 번 10 cm 인 정사각형으로 자른 것을 굴절율을 폴리카보네이트와 거의 동일한 값으로 조제한 아크릴계 점착제 (두께 약 $10 \mu\text{m}$) 를 이용하여 연신 방향을 맞추어 1000 장 붙였다. 다층 필름 A

의 두께는 약 50 mm 가 되었다. 이 필름 A 을 도 23 에 나타낸 바와 같이 법선 방향을 0 ° 로 하여 경사 60 ° 또 칼 끝을 연신 방향에 수직으로하여 커터를 이용하여 슬라이스한 뒤 다층 필름 B 을 수득하였다. 도 23 에서 부호 100 은 다층 필름 A, 부호 101 은 절단면, 부호 102 는 연신 방향을 나타낸다. 이렇게 수득된 다층 필름 B 의 실시예 1 과 동일하게 도 4 의 광학계에서 측정한 평행 광선 투과율의 R, θ 의존성을 도 24 에 나타낸다. 또 도 24 에서는 $R=0^\circ$, $\theta=-15^\circ$ 일 때를 투과율 100 % 라 설정하였다.

실시예 1 과 동일하게 폭 23 cm, 막두께 75 μm 이고, 표 1 에 나타낸 특성을 갖는 투명 미연신 필름을 수득하였다. 또 이 필름의 유리전이점 온도는 88 °C 였다.

이 투명 미연신 필름을 이용하여 실시예 1 에서 이용한 연신기를 이용하여 표 1 에 나타낸 연신 조건으로 세로 일축 연신을 실시하고 목적하는 필름 (10) 을 수득하였다.

이리하여 수득한 필름 (10) 의 광학 특성을 표 1 에 나타낸다.

이 본 발명의 필름에 대해, 실시예 1 과 동일하게 필름 표면에 수직이고, 또 연신 방향에 평행하게 자른 단면에 대해 주사형 전자현미경으로 관찰하였더니 미세한 다수의 빈 구멍이 보였다.

실시예 1 과 동일하게 원자간력 현미경으로 이 필름 표면에서의 임의의 20 μm 사방을 측정하였다. 홈의 길이 (a) 와 폭 (b) 의 비 (a/b) 가 1.5 배 이상인 홈이 보였다. 또 이 필름 표면의 반사면에 대해서도 동일한 홈이 존재한다는 것을 확인하였다.

또 이 필름 (10) 을 배율 400 배의 광학 현미경을 이용하여 관찰하였다. 지상측인 연신축에 거의 수직 방향으로 늘어난, 양부에 보이는 광학적 미소 빈 구멍이 다수 관측되었다.

또 이 필름 (10) 을 투명한 두께 4 mm 의 아크릴판 상에 접착제를 통해서 부착시켰다. 이 유리를 통하여 경치를 보면, 법선 방향에서 보면 흐려서 경치가 잘 보이지 않지만, 연신 방향에 경사하여 보면 각도에 따라 점점 투명해져서 경치가 잘 보이게 된다는 것이 확인되었다.

실시예 1 에서 제작한 본 발명의 필름 (1) 의 편축 면에 광경화 수지막을 블레이즈 상으로 형성하였다. 광경화 수지막의 형성방법은 이하와 같다. 먼저 블레이즈각 20 °, 블레이즈 피치 30 μm 의 블레이즈 상의 금형을 제작하였다. 이 금형과 필름 (1) 사이에 광중합개시제 (치바가이기가사 제조, 일가큐어 184) 를 3 중량% 함유하는 폴리에스테르아크릴레이트계 모노머 (도아고세이(주) 제조 M309) 를 끼워두고, 자외선 경화시킨 후에 금형을 벗겨냄으로써 필름 (1) 의 편축면에 제작하였다. 다음에 블레이즈 상 표면 상에 리퍼런스과 동일한 금속막을 작성하여 목적하는 반사 필름을 얻었다. 이 필름의 단면 모식도를 도 27 에 나타낸다. 도 중 부호 110 은 본 발명 배향 필름, 부호 111 은 블레이즈 상 광경화 수지막, 부호 112 는 금속막, 부호 113 은 블레이즈 피치, 부호 114 는 블레이즈 경사각이다.

또 이 반사 필름을 반사형 액정 표시 장치가 이용되고 있는 샤프가부시끼가이샤 제조의 휴대 컴퓨터 (상품명 「자우루스 PI-6000」) 의 이면 반사 필름으로써 이용하여 접착제를 통해 붙이고 실내에서 형광등을 점등시켜서 관찰하였다. 법선 방향 (화면의 정면) 에서 관찰해도 이 표시장치의 가장 표면 및 반사 필름에 의한 액정 표시 장치의 외측 배경이 비칠 염려는 없어 시인성이 향상하였다는 것을 확인하였다.

실시예 1 에서 이용한 투명 미연신 필름을 실시예 1 에서 이용한 연신기를 이용하여 표 1 에 나타내는 연신조건으로 세로 일축 연신하였다.

이리하여 수득한 연신 필름의 광학 특성을 표 1 에 나타낸다. 어느 각도에서 봐도 투명한 필름이며, 목적하는 필름은

수득할 수 없었다.

원자간력 현미경으로 이 필름 표면에서의 임의의 20 μm 사방을 측정하였더니, 연신으로 생성된 홀의 존재는 확인되지 않았다.

또 상기 필름에 대하여, 필름 표면에 수직이고, 또 연신 방향으로 평행하게 자른 단면에 대해서 주사형 전자현미경으로 배율 2000 배로 관찰을 하였다. 실시예 1 등에서 본 바와 같은 빈 구멍의 존재는 확인할 수 없었다.

중량평균 분자량 200 만의 폴리에틸렌 4.0 중량% 를 함유하는 유동 파라핀 혼합액 100 중량부에 2,6-디-*t*-부틸-*p*-크레졸 0.125 중량부와 테트라키스[메틸렌-3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)-프로피오네이트]메탄 0.25 중량부와 산화방지제를 가하였다. 이 혼합액을 교반기가 있는 오토 크레이브에 충전하여 200 $^{\circ}\text{C}$ 까지 가열하여 90 분간 교반하여 균일한 용액을 수득하였다. 이 용액을 가열한 금형에 충전하고 10 $^{\circ}\text{C}$ 까지 급냉하여 두께 5 mm 의 젤상 시트를 성형하였다. 이 젤상 시트를 영화메틸렌 250 ml 중에 50 분간 침지하였다. 이어서 젤상 시트가 평활한 유리기판에 부착한 상태에서 영화메틸렌을 증발건조하고, 유동 파라핀량이 63 중량% 인 원반 (原反) 시트를 수득하였다. 수득된 원반 시트 (10 \times 10 cm) 를 척 부착 2 축 연신기에 세트하여 온도 130 $^{\circ}\text{C}$, 속도 10 cr/분, 배율 각 5 배의 조건으로 동시 2 축 연신하였다. 수득된 연신 필름을 영화메틸렌으로 세정하여 잔류하는 유동 파라핀을 추출제거한 후, 건조하여 폴리에틸렌으로 이루어지는 필름을 얻었다. 이 필름은 백색이고 불투명하였다.

상기 필름의 광학 특성을 표 1 에 나타낸다.

상기 필름에 대해, 필름 표면에 수직이고, 또 연신 방향에 평행하게 자른 단면에 대해 주사형 전자현미경으로 관찰하였다. 빈 구멍을 다수 갖는 구조인 것을 알았다.

원자간력 현미경으로 이 필름 표면에서의 임의의 20 μm 사방을 측정하였더니, 연신에 의해 생성된 홀의 존재는 확인되지 않았다.

이 필름의 헤이즈 및 전광선 투과율을 측정하였더니, 각각 91.9 %, 28.8 % 이고, 또 평행 광선 투과율의 각도 의존성을 측정하였는데 각도에 의존하여 투과광의 산란성은 변하지 않았다.

반사형 액정 표시 장치가 이용되고 있는 샤프가부시끼가이샤 제조 휴대 컴퓨터 (상품명 「자우루스PI-6000」) 에 사용되고 있는 반사 필름의 상대 반사율을 실시예 6 과 동일하게 측정하였다. 화면 상하방향을 $c=0, 180^{\circ}$ 로 하였다. 도 25, 26 에서 알 수 있는 바와 같이, 상대 반사율이 입사방향 (c°) 에 의해 크게 달라지는 일은 없다는 것을 알았다. 또 상기 상품은 보는 방향에 따라 휘도가 변화하는 일은 적었다.

실시예 8 의 본 발명 필름 대신에, 광학산 필름 (상품명 「D113T」 (쓰지모또덴끼세이사꾸쇼샤 제조)) 을 이용하였다. 이 필름은 헤이즈 90.2 %, 전광선 투과율 63.8 % 였다. 렌즈 시트 상에 상기 광학산 필름을 설치한 경우의 정면휘도가, 설치하지 않았던 경우의 정면휘도를 100 % 로 하여 오오츠카덴시(주) 제조의 액정 표시 장치 평가 장치 (상품명 「LCD5100」) 으로 측정하였더니, 80 % 라는 것을 알았다.

[표 1a]

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
미연신	열가소성고분자 1)	PC	PC	PC	PC	PEN

성 질						
	함유기 용매 2)	0.1 중량%M	없음	4중량%M	4중량%M	없음
	전광선 투과율 (%)	91.0	91.0	91.0	91.0	89.0
	헤이즈 (%)	0.3	0.3	0.3	0.4	0.7
	$\Delta n \cdot d$ (nm)	10	15	5	5	20
	막두께 (μm)	75	125	75	75	90
연신 조건	1단계 연신배율	2.7	1.7	2.1	2.1	5.3
	1단계 연신온도(℃)	153	145	104	102	70
	2단계 연신배율	-	1.6	-	-	-
	2단계 연신온도(℃)	-	143	-	-	-
연신 필름 특 성	T500 (%)	30.3	30.4	42.9	50.1	15.6
	T1500 (%)	78.2	78.0	46.7	54.1	86.4
	T1500/T500	2.58	2.57	1.09	1.08	5.54
	전광선 투과율 (%)	90.5	89.9	88.7	89.7	76.6
	헤이즈 (%)	54.6	56.9	49.0	40.7	59.0
	$\Delta n \cdot d$ (nm)	2300	3700	1600	1700	3000이상
	막두께 (μm)	38.2	66.1	40.2	40.7	41
	Tmin (%)	15.9	10.8	0.8	1.0	13.1
	θ min (°)	22	7	60	60	5
	Tmax (%)	44.6	40.7	36.2	43.7	30.0
	θ max (°)	60	60	0	0	30

[표 1b]

		실시에 6	실시에 7	실시에 10	비교예 1	비교예 2
미연신 필름 특 성	열가소성고분자 1)	PC	PC	PC	PC	PC
	함유기 용매 2)	4중량%M	4중량%M	8중량%M	0.1중량%M	63중량%M
	전광선 투과율 (%)	91.0	91.0	91.0	91.0	-
	헤이즈 (%)	0.3	0.3	0.3	0.3	-

	막두께 (μm)	75	75	100	75	-
연신 조건	1단계 연신 배율	2.1	2.4	2.7	1.1	5
	1단계 연신온도($^{\circ}\text{C}$)	103	103	62	157	130
	2단계 연신 배율	-	-	-	-	-
	2단계 연신온도($^{\circ}\text{C}$)	-	-	-	-	-
연신 필름 특 성	T500 (%)	55.3	25.2	19.4	89.9	0.1
	T1500 (%)	53.1	76.1	81.6	92.8	0.3
	T1500/T500	0.96	3.02	4.21	1.03	3
	전광선 투과율 (%)	90.0	89.9	90.4	91.0	28.8
	헤이즈 (%)	40.2	62.7	69.6	0.3	91.9
	$\Delta n \cdot d$ (nm)	1600	1900	2600	400	-
	막두께 (μm)	41.0	40.0	40	69.5	-
	Tmin (%)	2.3	8.6	8.7	82.2	-
	θ min ($^{\circ}$)	60	7	10	60	-
	Tmax (%)	46.1	50.7	57.3	89.5	-
	θ max ($^{\circ}$)	0	60	60	0	-

1) PC : 폴리카보네이트, PEN : 폴리에틸렌나프탈레이트, PE : 폴리에틸렌

2) M : 메틸렌클로라이드, P : 유동 파라핀

산업상이용가능성

이상과 같이, 본 발명의 각도에 의존하여 광 산란성이 변화하는 빈 구멍을 갖는 배향 필름은 특정 방향에서 입사한 빛을 산란시키는 기능을 갖는다. 이 특성을 이용하여 예로서, 액정 표시 장치의 전면에 설치하여 사용함으로써 시야각 개선 필름으로 이용할 수 있다. 또 이러한 필름에 금속막을 적층한 반사 필름으로 사용함으로써 시야각이 뛰어난 반사형 액정 표시 장치를 부여할 수 있다.

또 본 발명의 배향 필름을 유리판에 붙임으로써 시야각을 제어하는 특성의 유리판을 제공할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1. 열가소성 고분자로 이루어지며, 또 내부에 미세한 다수의 빈 구멍을 함유하고, 각도에 의존하여 투과광의 산란성이 변화하는, 빈 구멍을 갖는 배향 필름.

청구항 2. 제 1 항에 있어서, 필름 표면에 평행한 평면 내에서 거의 균일하게 분산하고, 상기 필름의 배향 방향에 수직으로 향하고 또 폭이 0.05 ~ 40 μm 인 미소한 광학적 암공이 함유된, 빈 구멍을 갖는 배향 필름.

청구항 3. 제 1 항에 있어서, 배향 필름이 하기 수학적 Ia 또는 수학적 IIa

$\theta_{\min} < \theta_{\max}$ 일 경우 ;

[수학적 Ia]

$$T_{\max}/T_{\min} > 1.5$$

$\theta_{\min} > \theta_{\max}$ 일 경우 ;

[수학적 Ia]

$$\{T_{\max} \times \cos(\theta_{\min})\} / \{T_{\min} \times \cos(\theta_{\max})\} > 1.5$$

[여기에서 광선 입사 방향과 필름 표면의 법선이 이루는 각을 θ ($^{\circ}$), 그 법선을 회전중심으로 한 필름면 상에서의 회전 각 R ($^{\circ}$), 최소의 평행 광선 투과율을 T_{\min} (%), 그 때의 입사각 θ_{\min} ($^{\circ}$), 최대의 평행 광선 투과율을 T_{\max} (%), 그 때의 입사각을 θ_{\max} ($^{\circ}$) 로 하고, $0^{\circ} \leq \theta \leq 60^{\circ}$, 또한 $-180^{\circ} < R \leq 180^{\circ}$ 의 범위임]

을 만족하는 회전각 θ ($^{\circ}$) 을 함유하는, 빈 구멍을 갖는 배향 필름.

청구항 4. 제 1 항에 있어서, 필름의 배향 방향에 평행하고, 또 필름의 수직인 평면 내에서 배향 필름이 하기 수학적 Ia 또는 수학적 IIa :

$\theta_{\min} < \theta_{\max}$ 일 경우 ;

[수학적 Ia]

$$T_{\max}/T_{\min} > 1.5$$

$\theta_{\min} > \theta_{\max}$ 일 경우 ;

[수학적 IIa]

$$\{T_{\max} \times \cos(\theta_{\min})\} / \{T_{\min} \times \cos(\theta_{\max})\} > 1.5$$

[여기에서 광선 입사 방향과 필름 표면의 법선이 이루는 각을 θ ($^{\circ}$), 최소의 평행 광선 투과율을 T_{\min} (%), 그 때의 입사각 θ_{\min} ($^{\circ}$), 최대의 평행 광선 투과율을 T_{\max} (%), 그 때의 입사각을 θ_{\max} ($^{\circ}$) 로 하고, $0^{\circ} \leq \theta \leq 60^{\circ}$ 범위]

을 만족하는, 빈 구멍을 갖는 배향 필름.

청구항 5. 제 1 항에 있어서, 파장 590 nm 에서의 리타레이션 크기가 50 nm 이상인, 빈 구멍을 갖는 배향 필름.

청구항 6. 제 1 항에 있어서, 파장 500 nm 과 1500 nm 에서의 필름의 평행 광선 투과율을 각각 T_{500} (%), T_{1500} (%) 로 한 경우, 하기 수학적 III 및 수학적 IV :

[수학적 III]

$$0.5 \leq T1500/T500 \leq 30$$

[수학식 IV]

$$3 \% \leq T500 (\%) \leq 85 \%$$

을 만족하는, 빈 구멍을 갖는 배향 필름.

청구항 7. 제 1 항에 있어서, 열가소성 고분자가 폴리카보네이트인, 빈 구멍을 갖는 배향 필름.

청구항 8. 제 1 항에 있어서, 유리기판이 적층되어 있는, 빈 구멍을 갖는 배향 필름.

청구항 9. 제 1 항에 있어서, 투명 폴리머로 이루어진 층이 적층되어 있는, 빈 구멍을 갖는 배향 필름.

청구항 10. 제 1 항에 있어서, 금속으로 이루어진 층이 적층되어 있는, 빈 구멍을 갖는 배향 필름.

청구항 11. 제 1 항에 있어서, 반사막이 적층되어 있는, 빈 구멍을 갖는 배향 필름.

청구항 12. 제 1 항에 있어서, 편광 필름 및 위상차 필름이 적층되어 있는, 빈 구멍을 갖는 배향 필름.

청구항 13. 열가소성 고분자로 이루어진 필름을 상기 필름의 표면에 연신 방향에 대해 수직 방향으로 홀이 생기도록 일축 연신함으로써 제조되고, 각도에 의존하여 투과광의 산란성이 변화하는, 빈 구멍을 갖는 배향 필름.

청구항 14. 열가소성 고분자로 이루어지는 필름을 상기 필름의 표면에 연신 방향에 대해 수직 방향으로 홀이 생기도록 일축 연신하고, 각도에 의존하여 빈 구멍을 갖는 배향 필름의 제조방법.

청구항 15. 제 14 항에 있어서, 일축 연신 공정에서, $T_g' - 50 (^{\circ}\text{C}) \sim T_g'$ 의 온도범위, 또 neck 인율이 25 ~ 70 % 의 범위 내에서 연신하는, 빈 구멍을 갖는 배향 필름의 제조방법. (단, T_g' 는 열가소성 고분자로 이루어진 필름의 유리전이온도이다.)

청구항 16. 제 14 항에 있어서, 열가소성 고분자로 이루어진 필름이 유연제막법으로 만들어진 것이고, 또 상기 유연제막에서 이용한 용매를 15 중량% 이하로 함유하는, 빈 구멍을 갖는 배향 필름의 제조방법.

청구항 17. 제 14 항에 있어서, 열가소성 고분자가 폴리카보네이트인, 빈 구멍을 갖는 배향 필름의 제조방법.

청구항 18. 열가소성 고분자를 제막하고, 이어서 일축 연신하는 것으로 이루어지고, 각도에 의존하여 빈 구멍을 갖는 배향 필름의 제조방법.

청구항 19. 제 1 항에 기재된 빈 구멍을 갖는 배향 필름으로 이루어지는 광산란성 제어 필름.

청구항 20. 제 1 항에 기재된 빈 구멍을 갖는 배향 필름과 금속막으로 이루어지는 반사 필름.

청구항 21. 제 20 항에 있어서, 금속막이 블레이즈 상인 반사 필름.

청구항 22. 제 1 항에 기재된 빈 구멍을 갖는 배향 필름과 편광 필름으로 이루어지는 적층 필름.

청구항 23. 제 1 항에 기재된 빈 구멍을 갖는 배향 필름, 편광 필름 및 위상차 필름으로 이루어지는 적층 필름.

청구항 24. 제 1 항에 기재된 빈 구멍을 갖는 배향 필름을 액정 표시 장치의 액정층에 대해 관측자측에 설치하여 이루어지는 액정 표시 장치.

청구항 25. 액정 표시 장치의 액정층에 대해 관측자측에 배치된 편광 필름의 관측자측에, 열가소성 고분자로 이루어지고, 내부에 미세한 다수의 빈 구멍을 함유하며, 또 하기 수학적 1a 또는 수학적 11a :

$\theta_{\min} < \theta_{\max}$ 일 경우 ;

[수학적 1a]

$$T_{\max}/T_{\min} > 1.5$$

$\theta_{\min} > \theta_{\max}$ 일 경우 ;

[수학적 11a]

$$\{T_{\max} \times \cos(\theta_{\min})\} / \{T_{\min} \times \cos(\theta_{\max})\} > 1.5$$

[여기에서 광선 입사 방향과 필름 표면의 법선이 이루는 각을 θ (°), 그 법선을 회전중심으로 한 필름면 상에서의 회전각 R (°), 최소의 평행 광선 투과율을 T_{\min} (%), 그 때의 입사각 θ_{\min} (°), 최대의 평행 광선 투과율을 T_{\max} (%), 그 때의 입사각을 θ_{\max} (°) 로 하고, $0^\circ \leq \theta \leq 60^\circ$, 또 $-180^\circ < R \leq 180^\circ$ 의 범위임]

을 만족하는 회전각 (°) 을 갖고, 각도에 의존하여 투과광의 산란성이 변화하는, 빈 구멍을 갖는 배향 필름이 배치된 액정 표시 장치.

청구항 26. 제 1 항에 기재된 빈 구멍을 갖는 배향 필름을 설치하여 이루어지는 반사형 액정 표시 장치.

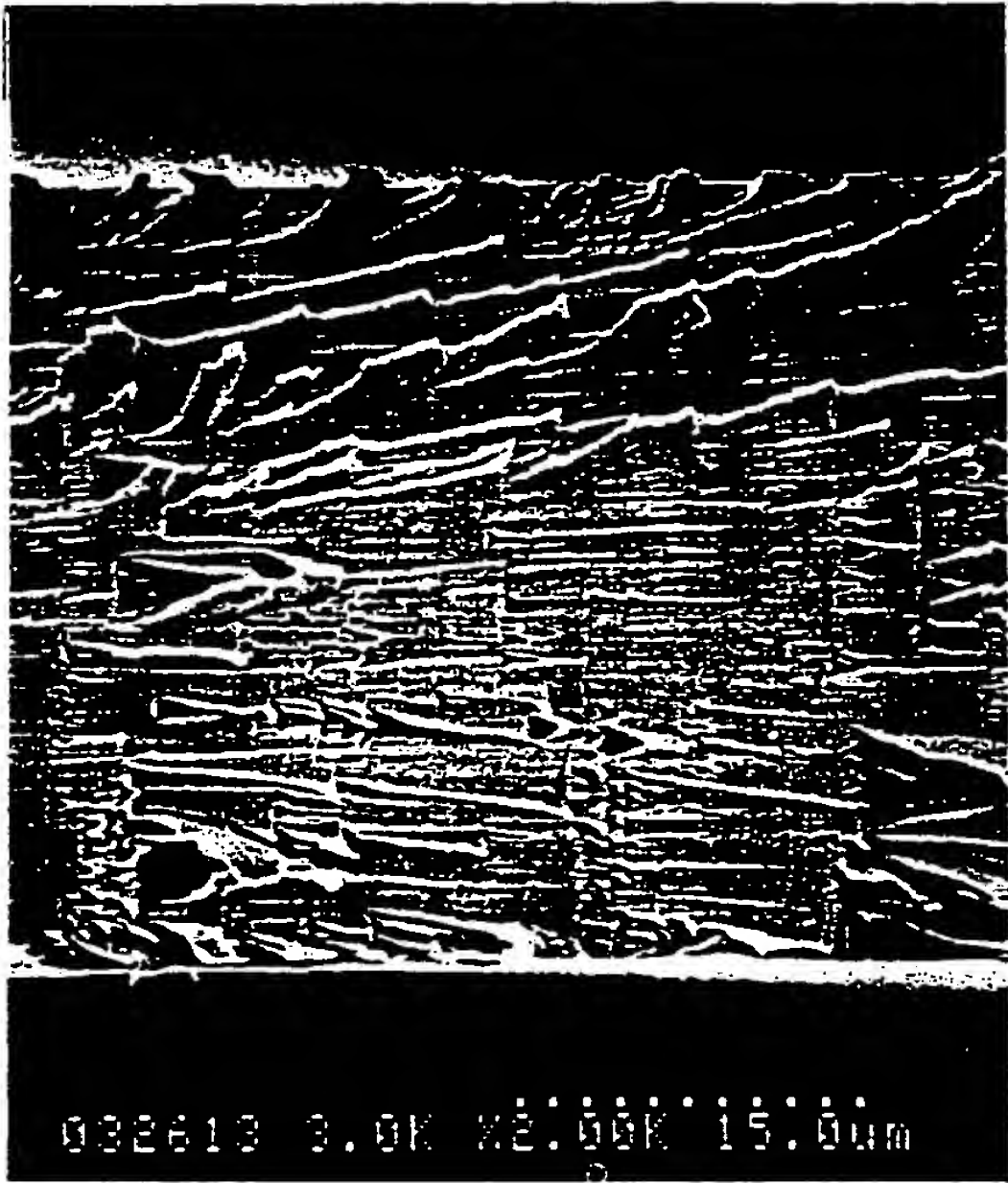
청구항 27. 제 1 항에 기재된 빈 구멍을 갖는 배향 필름을, 액정 표시 장치의 백 라이트 시스템에서의 광산란성 필름으로 설치하여 이루어지는 액정 표시 장치.

청구항 28. 제 1 항에 기재된 빈 구멍을 갖는 배향 필름의 액정 표시 장치로의 사용.

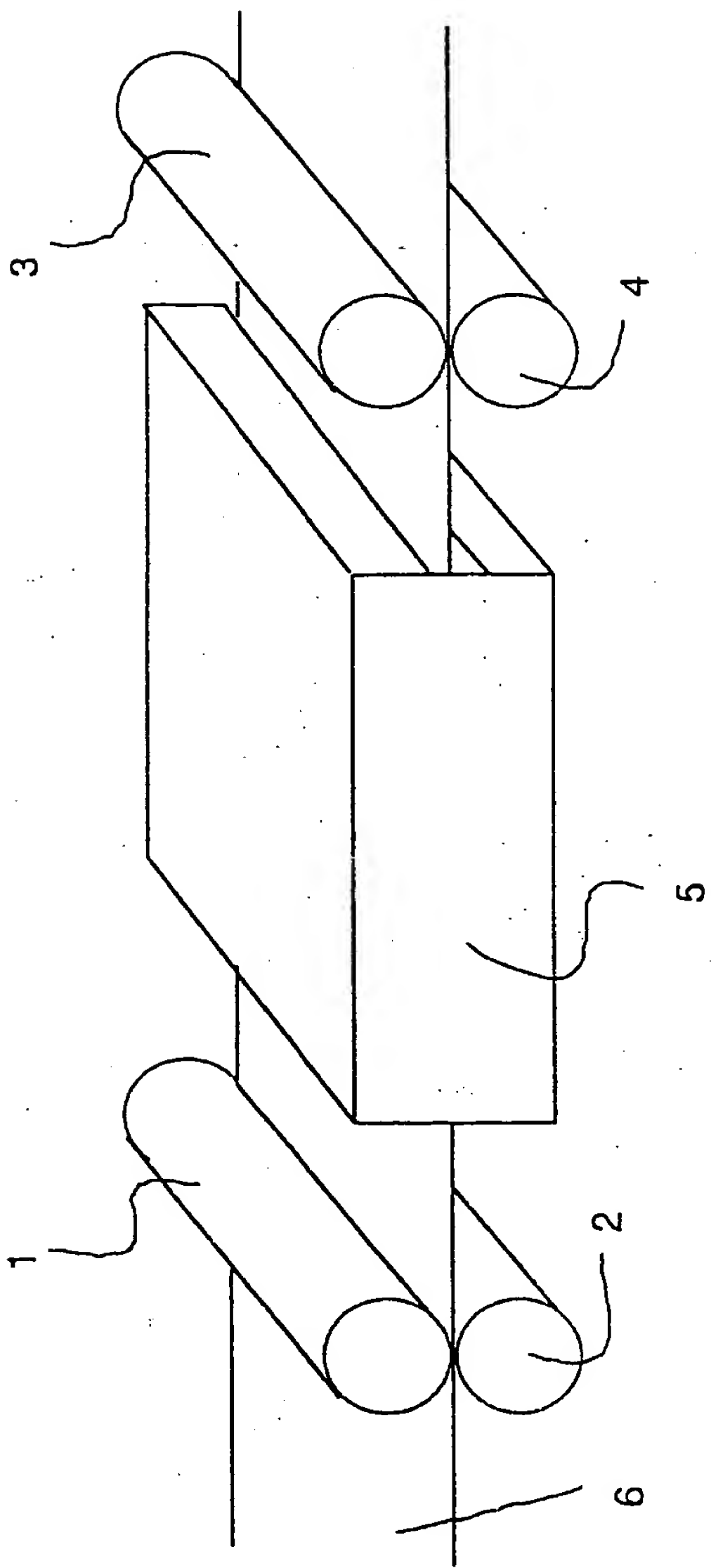
청구항 29. 제 1 항에 기재된 빈 구멍을 갖는 배향 필름의 시야각 개선 필름으로의 사용.

도면

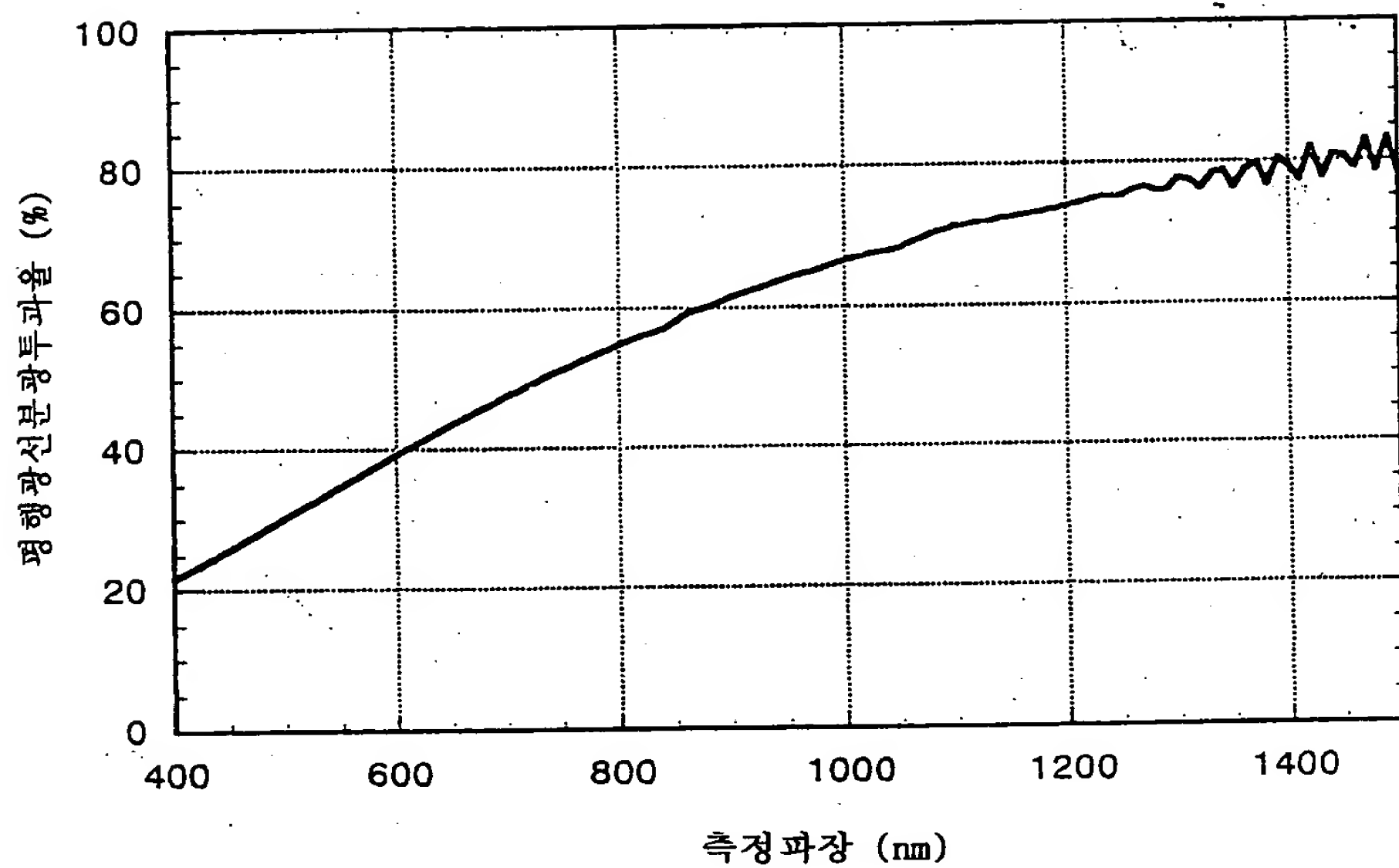
도면1



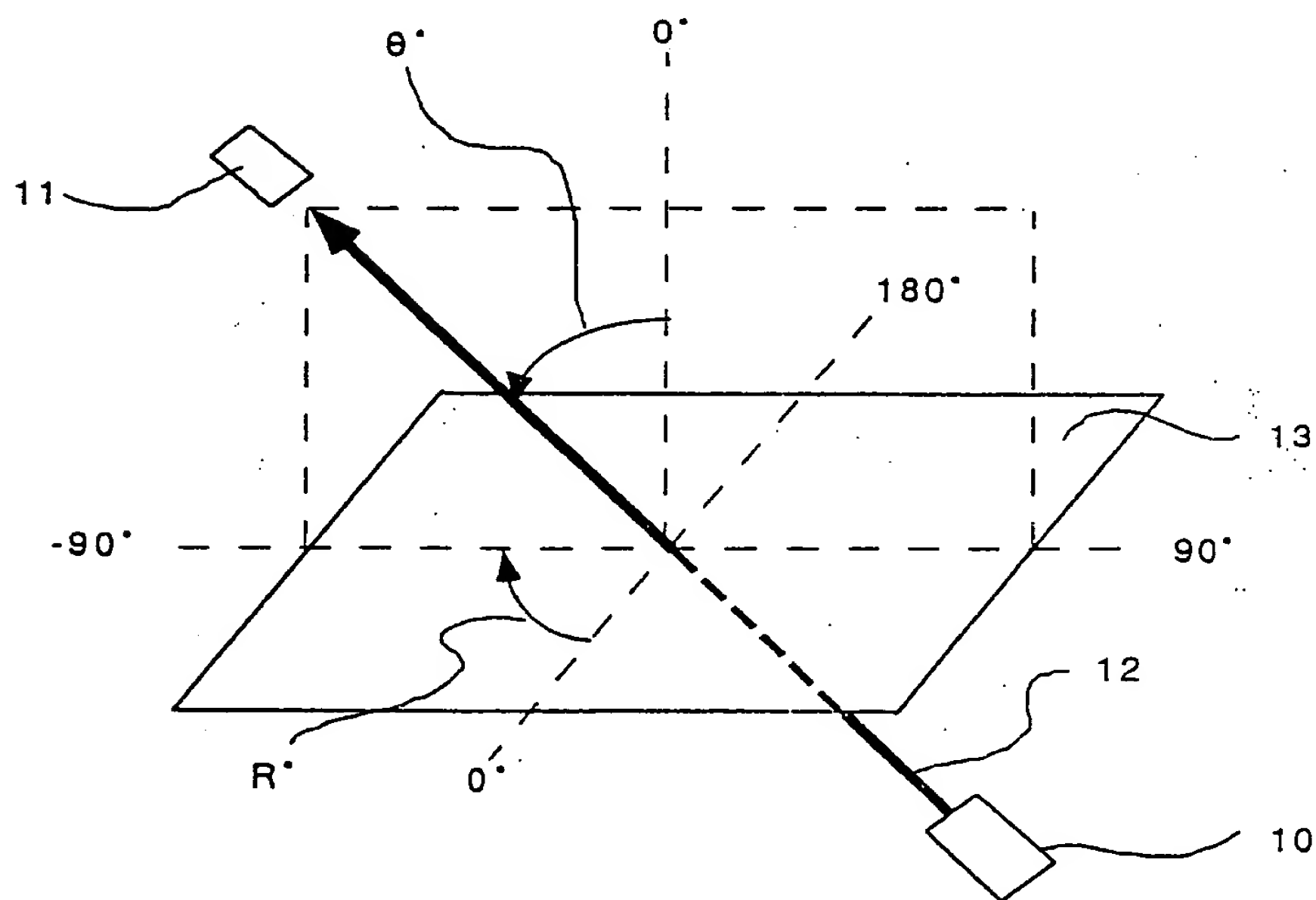
도면2



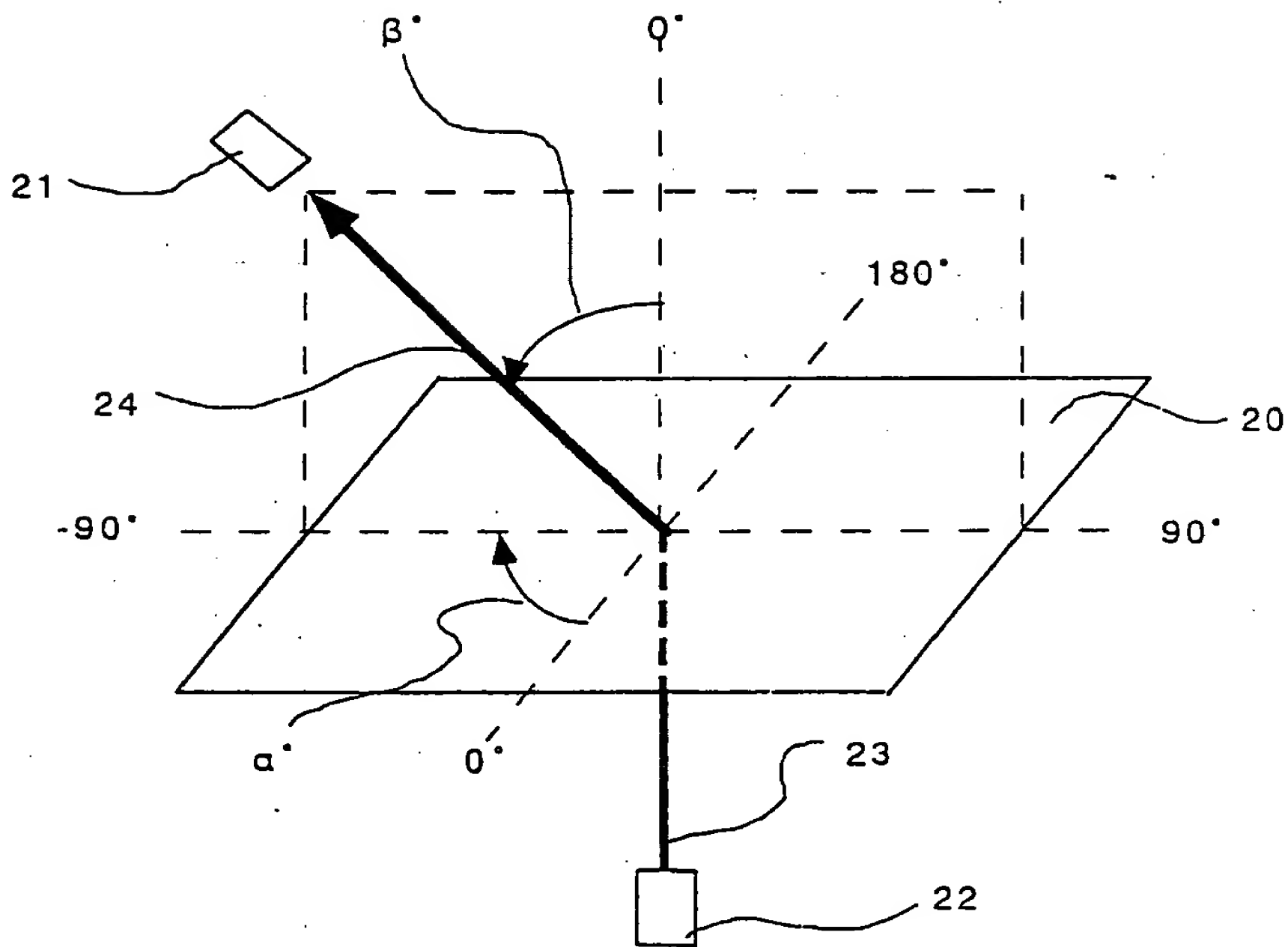
도면3



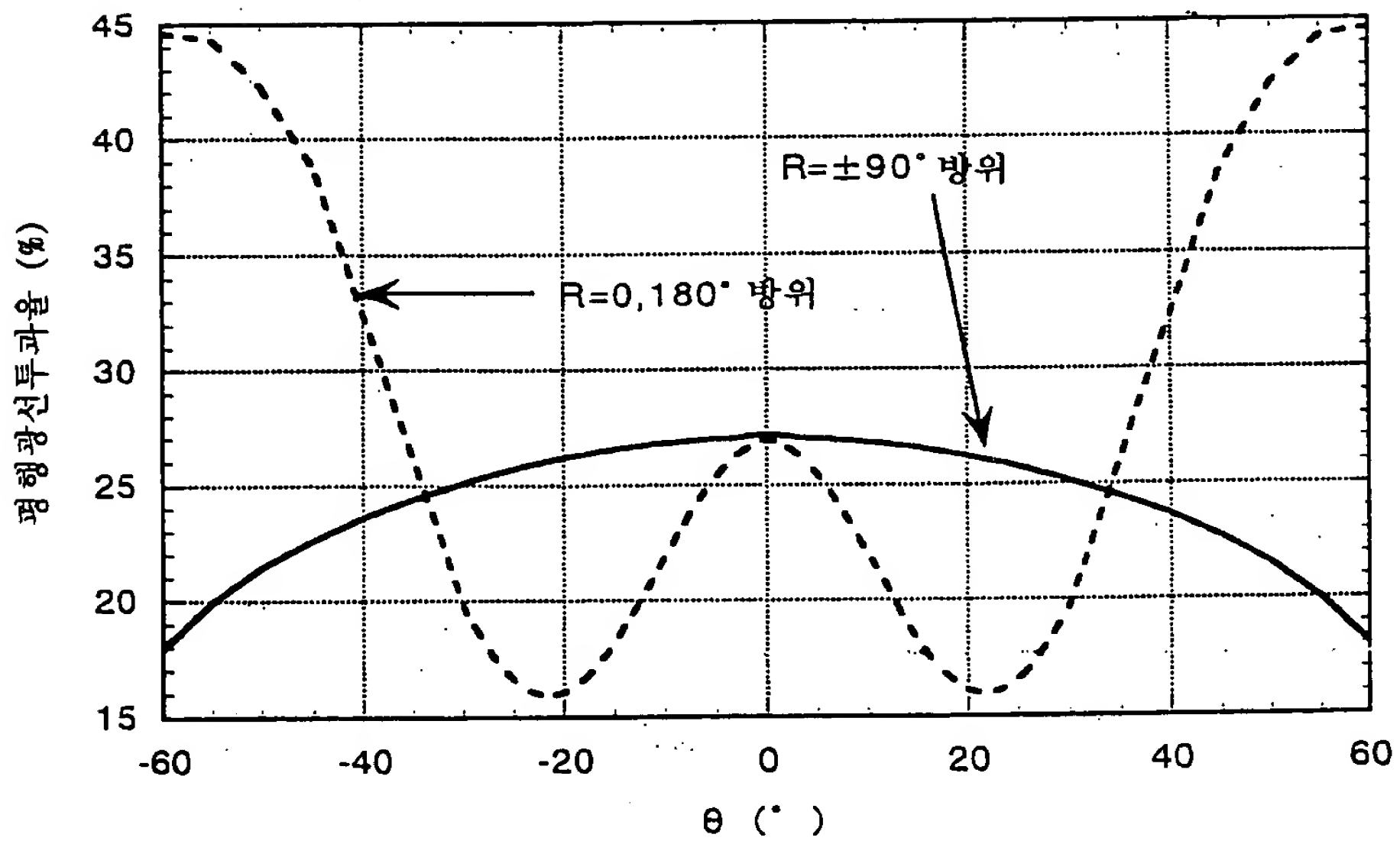
도면4



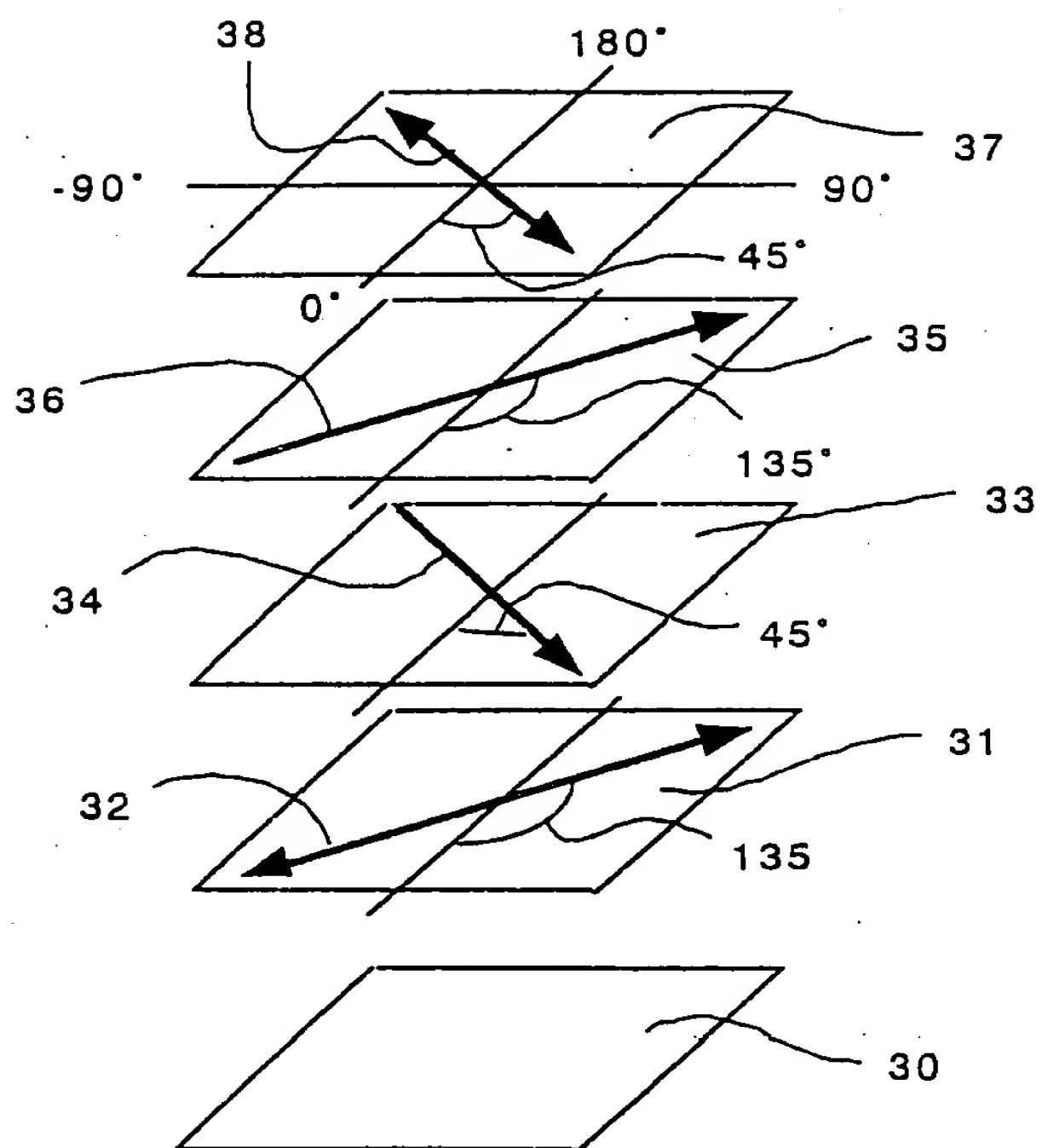
도면5



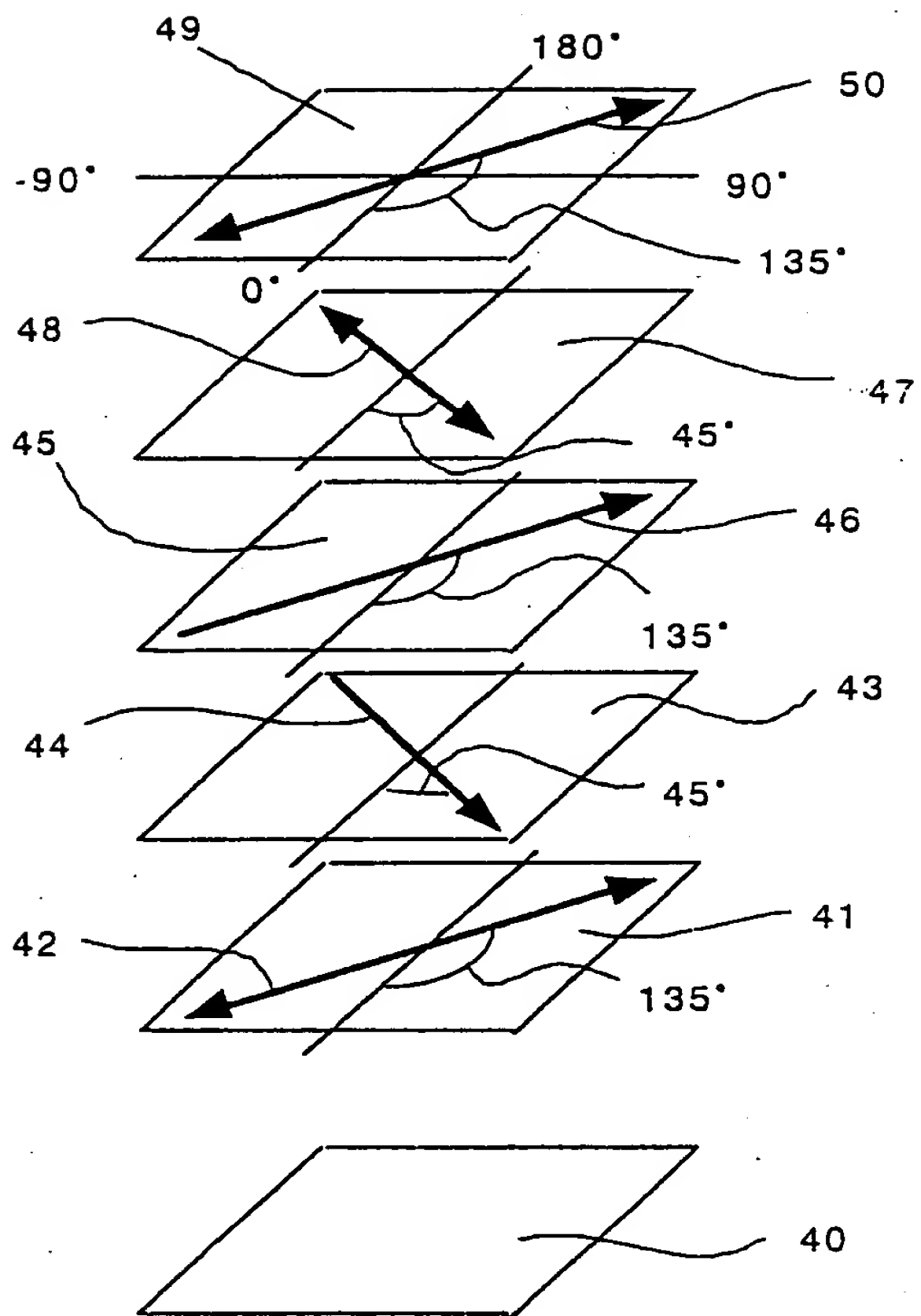
도면6



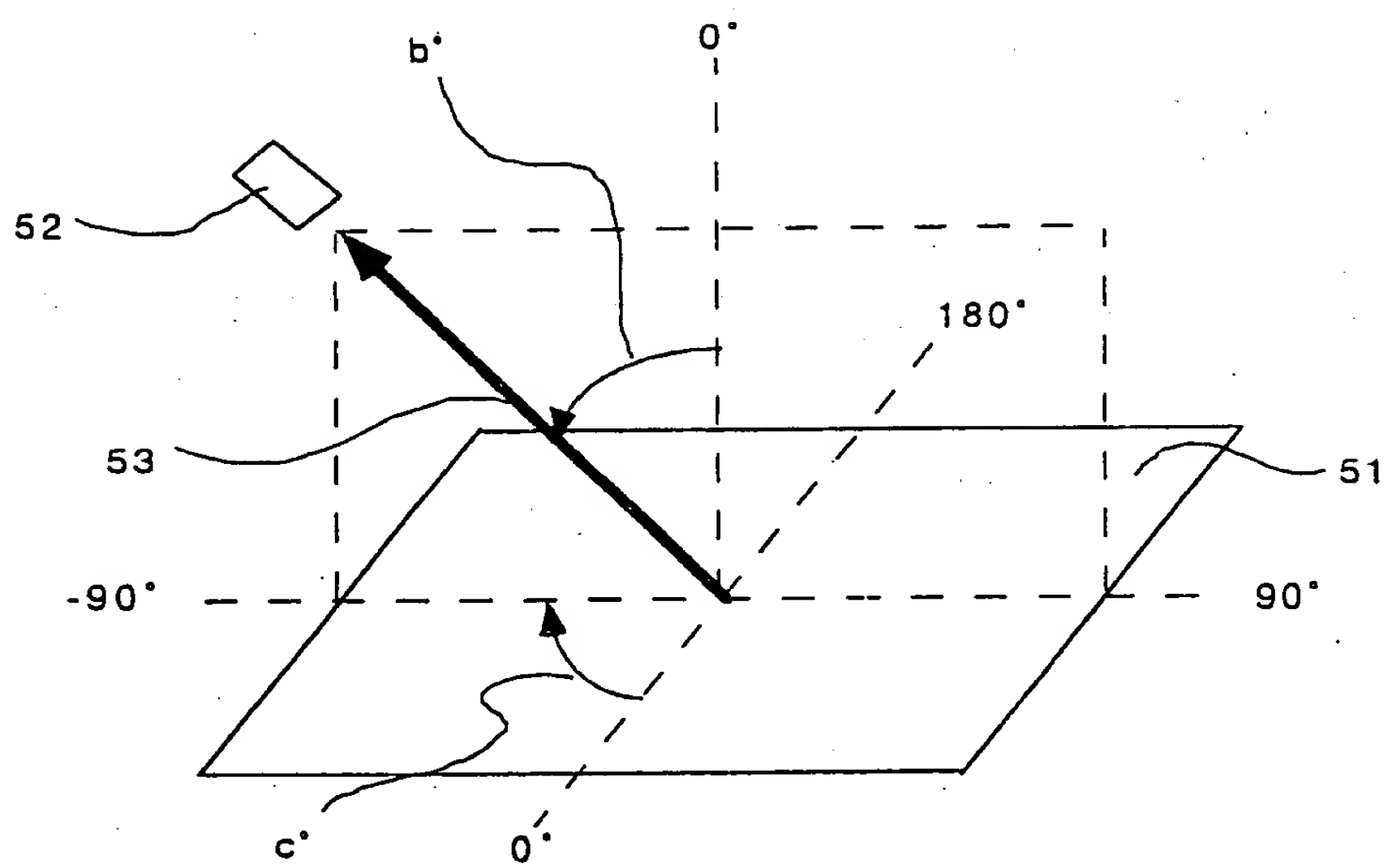
도면7



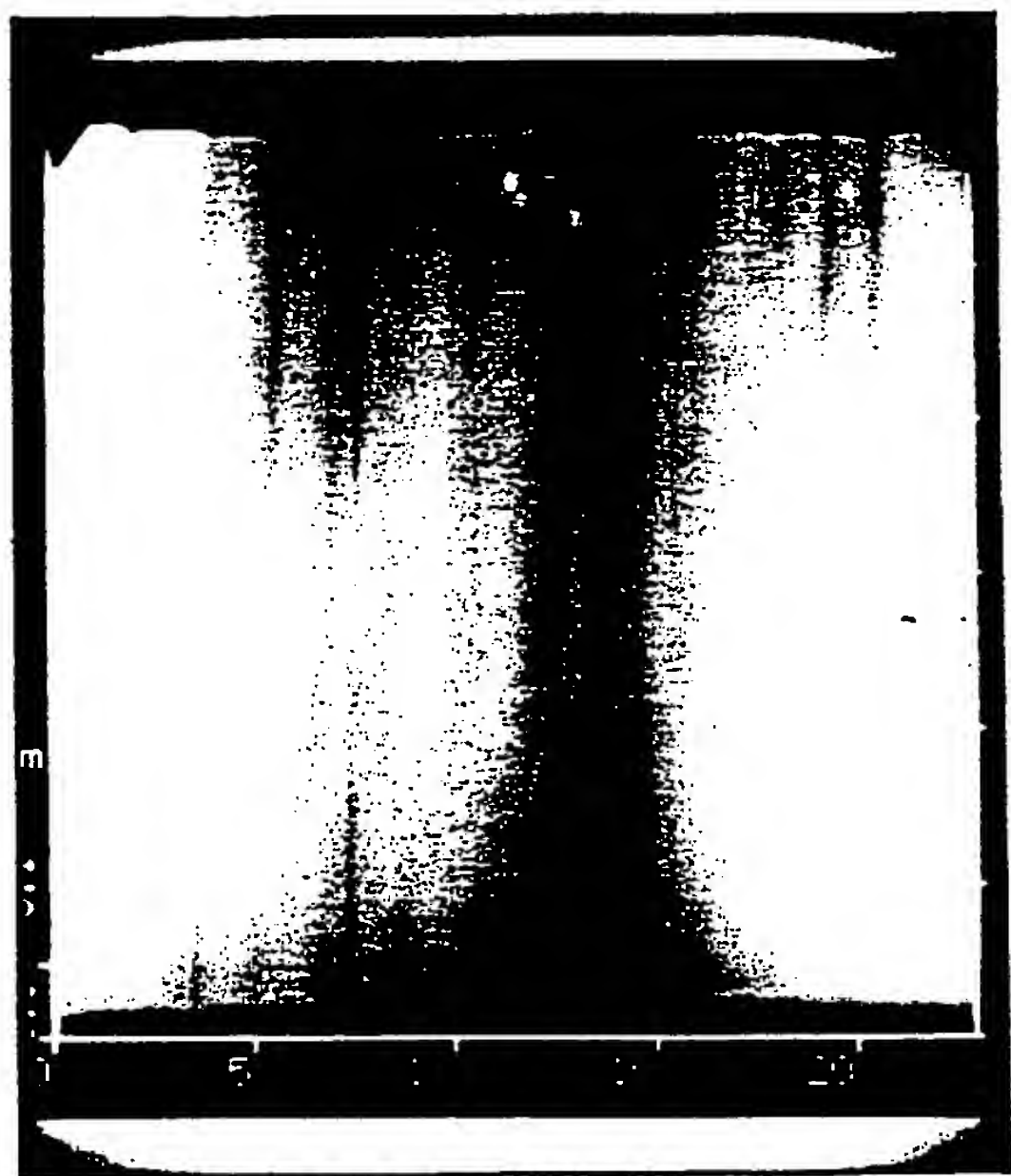
도면8



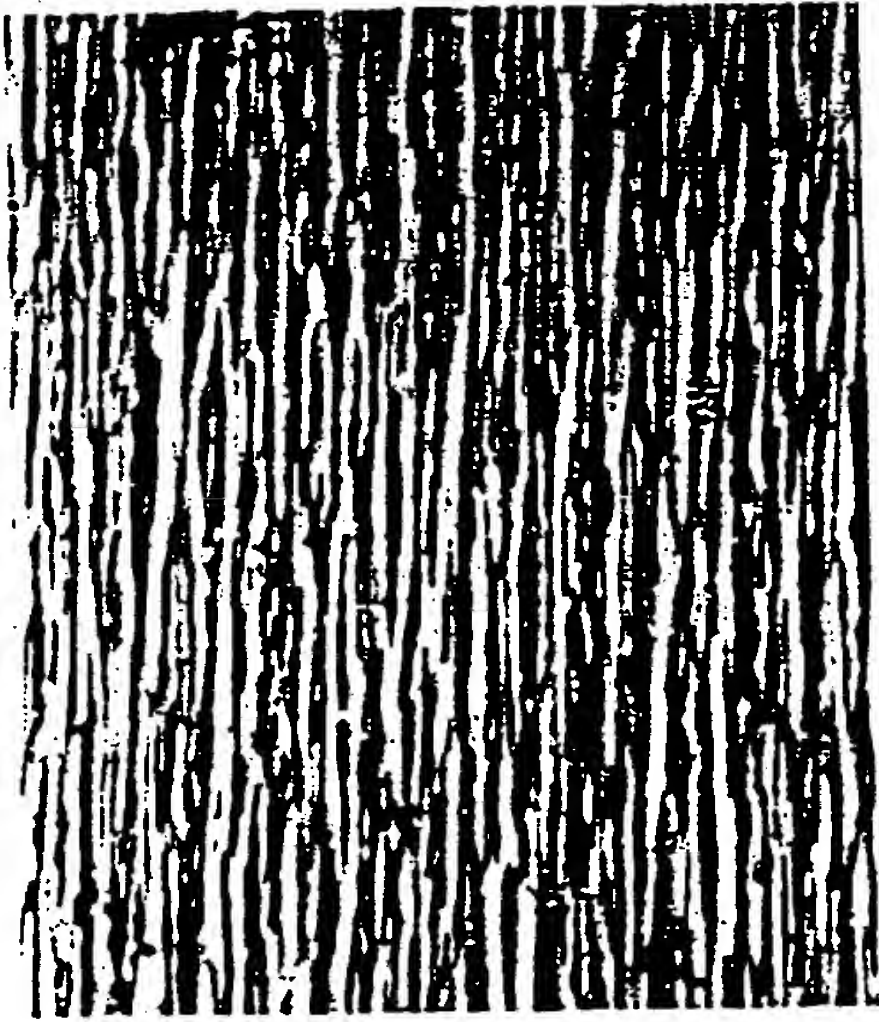
도면9



도면 10



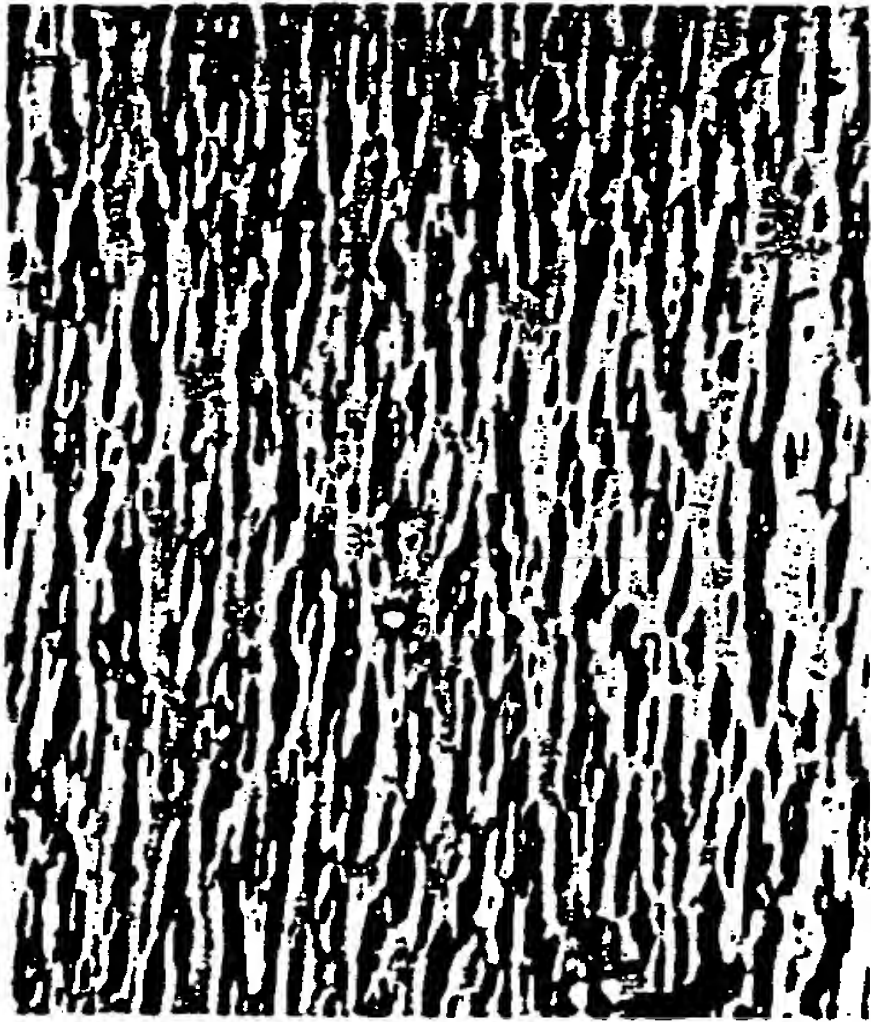
도면 11



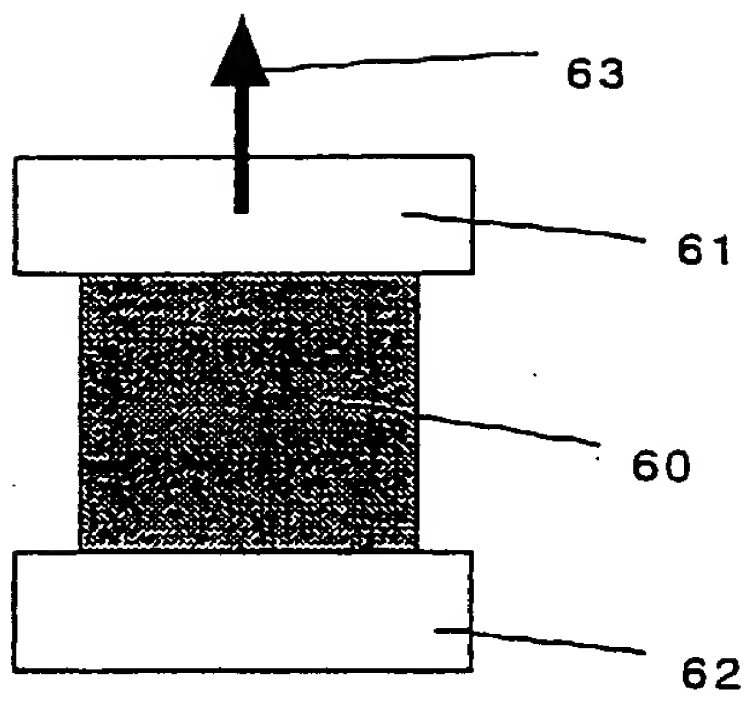
도면 12



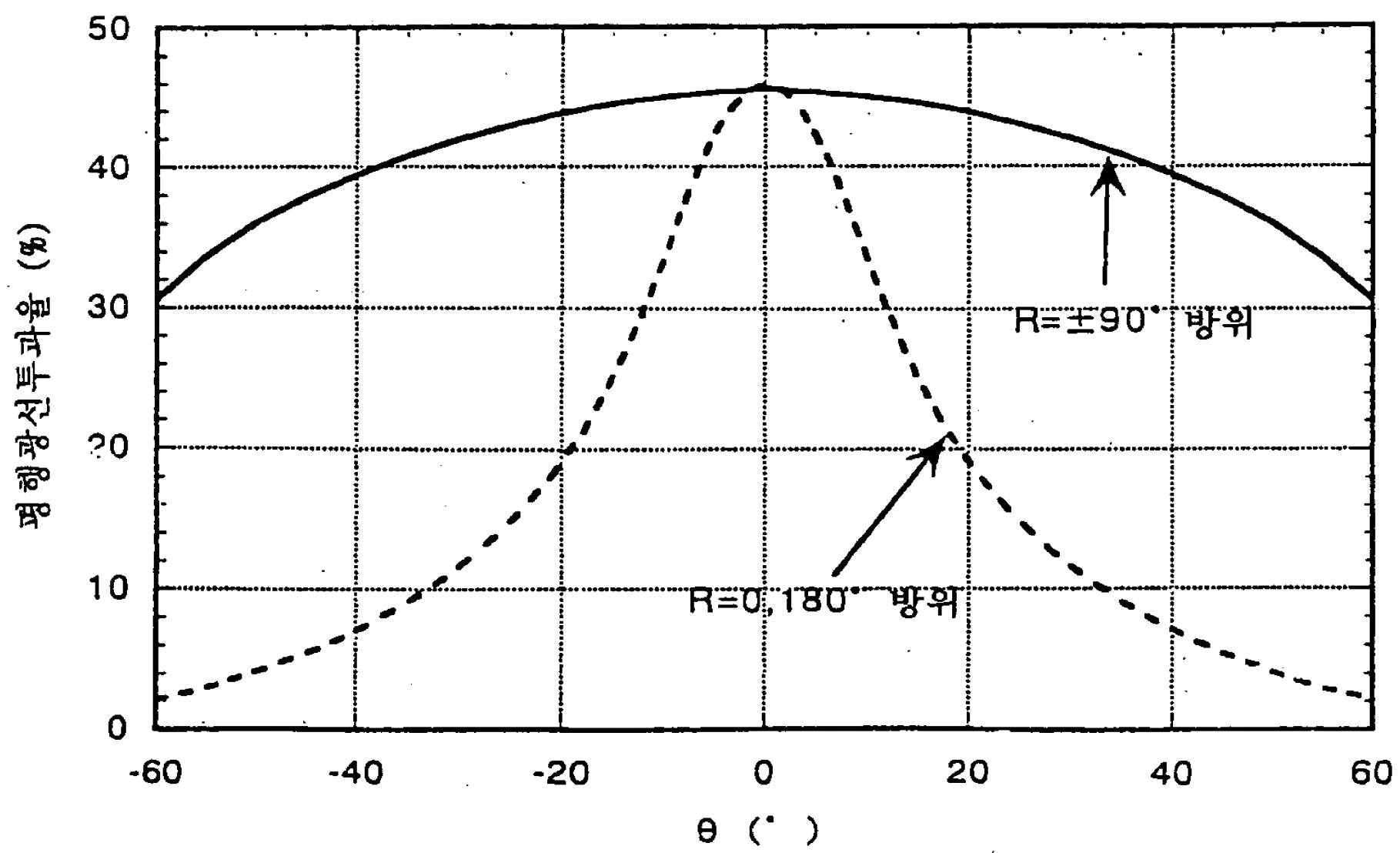
도면 13



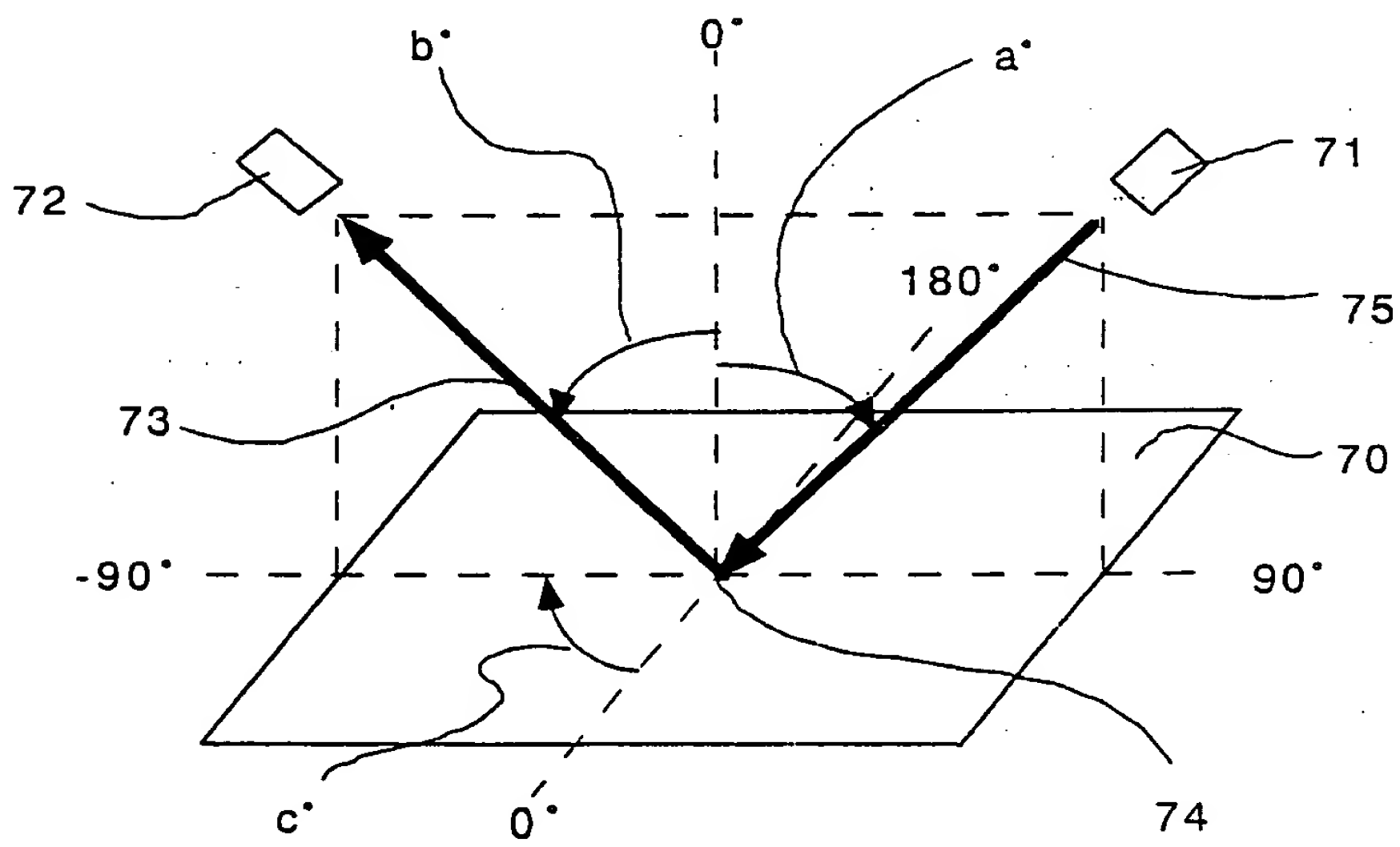
도면 14



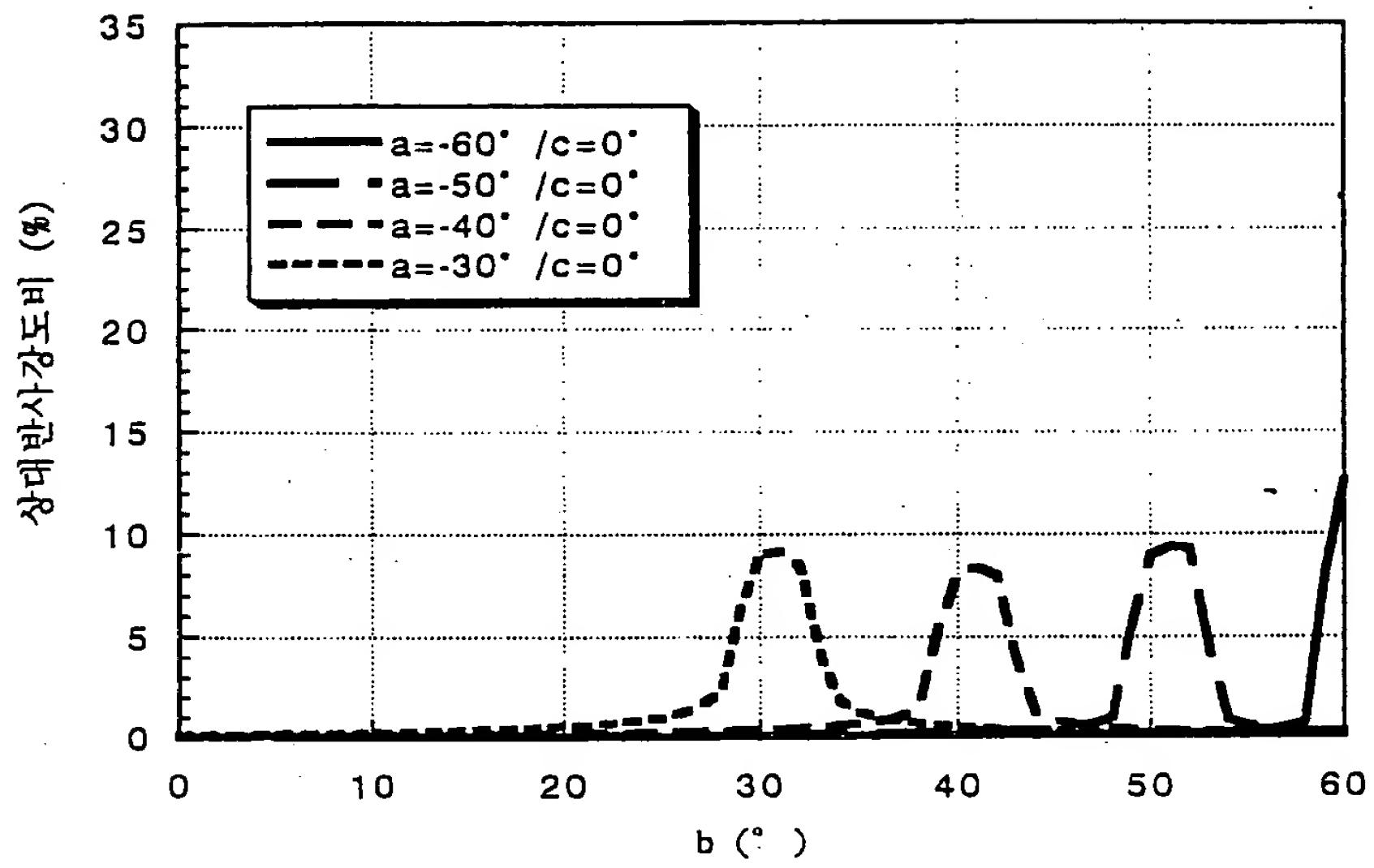
도면 15



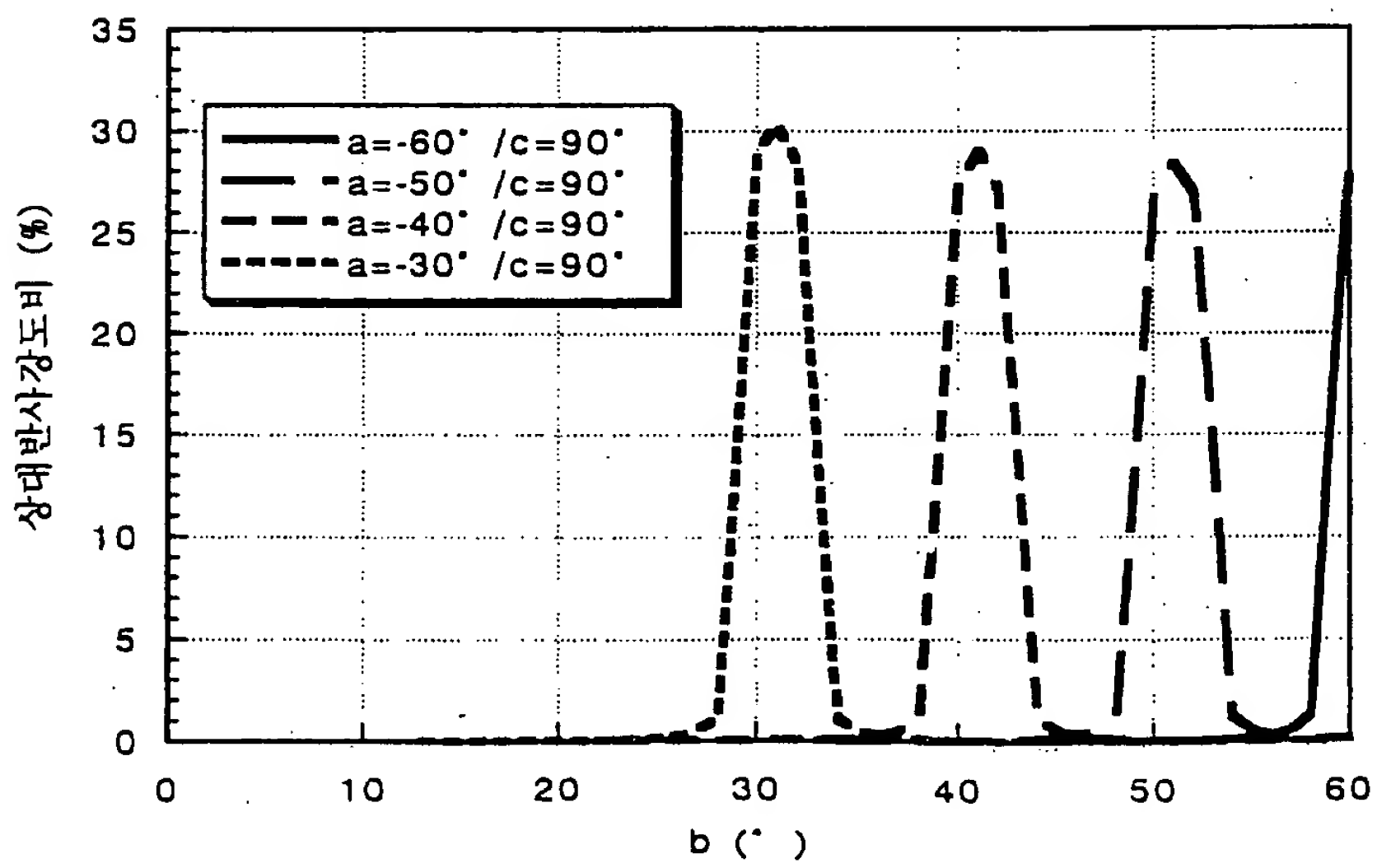
도면 16



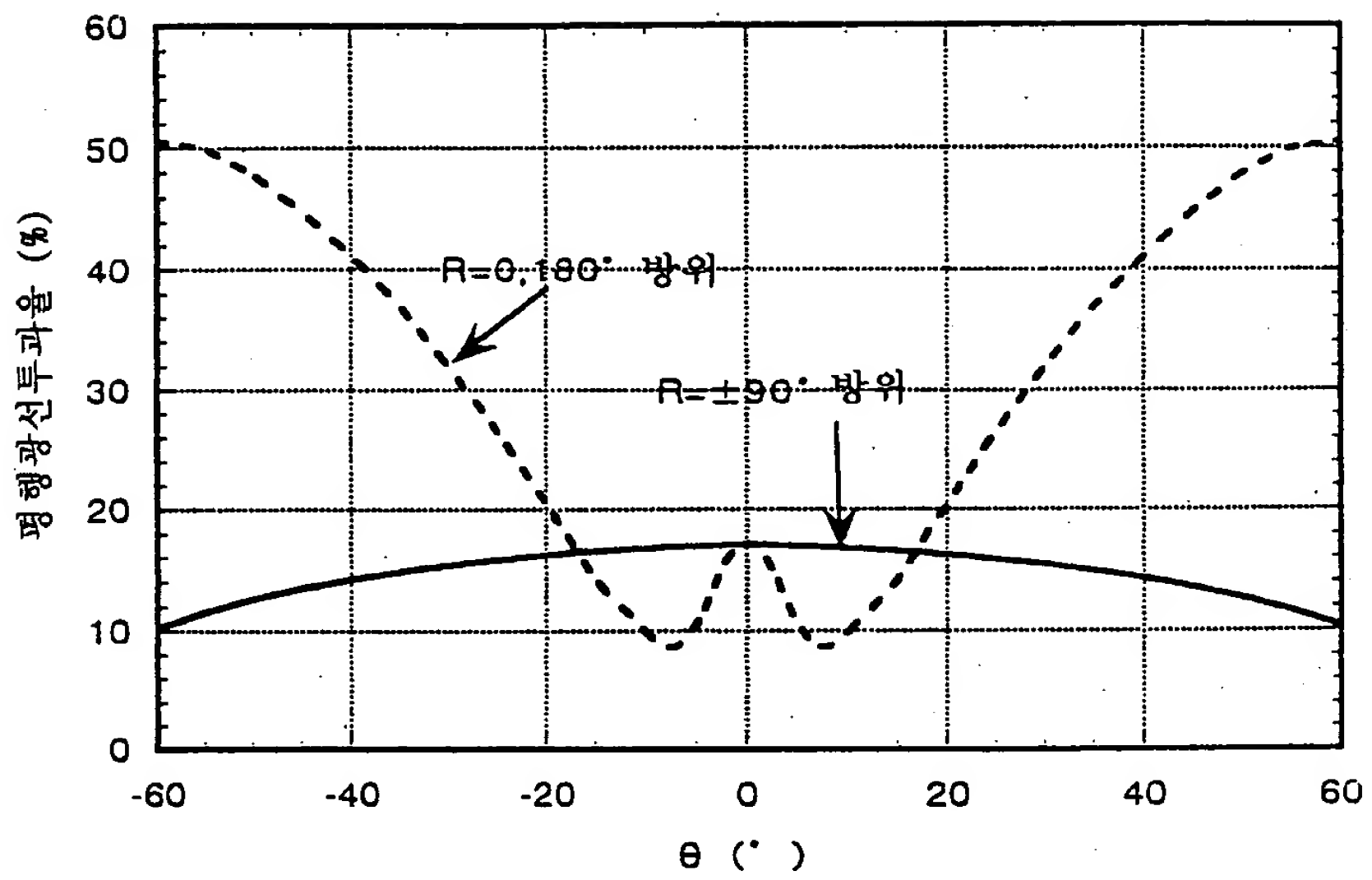
도면 17



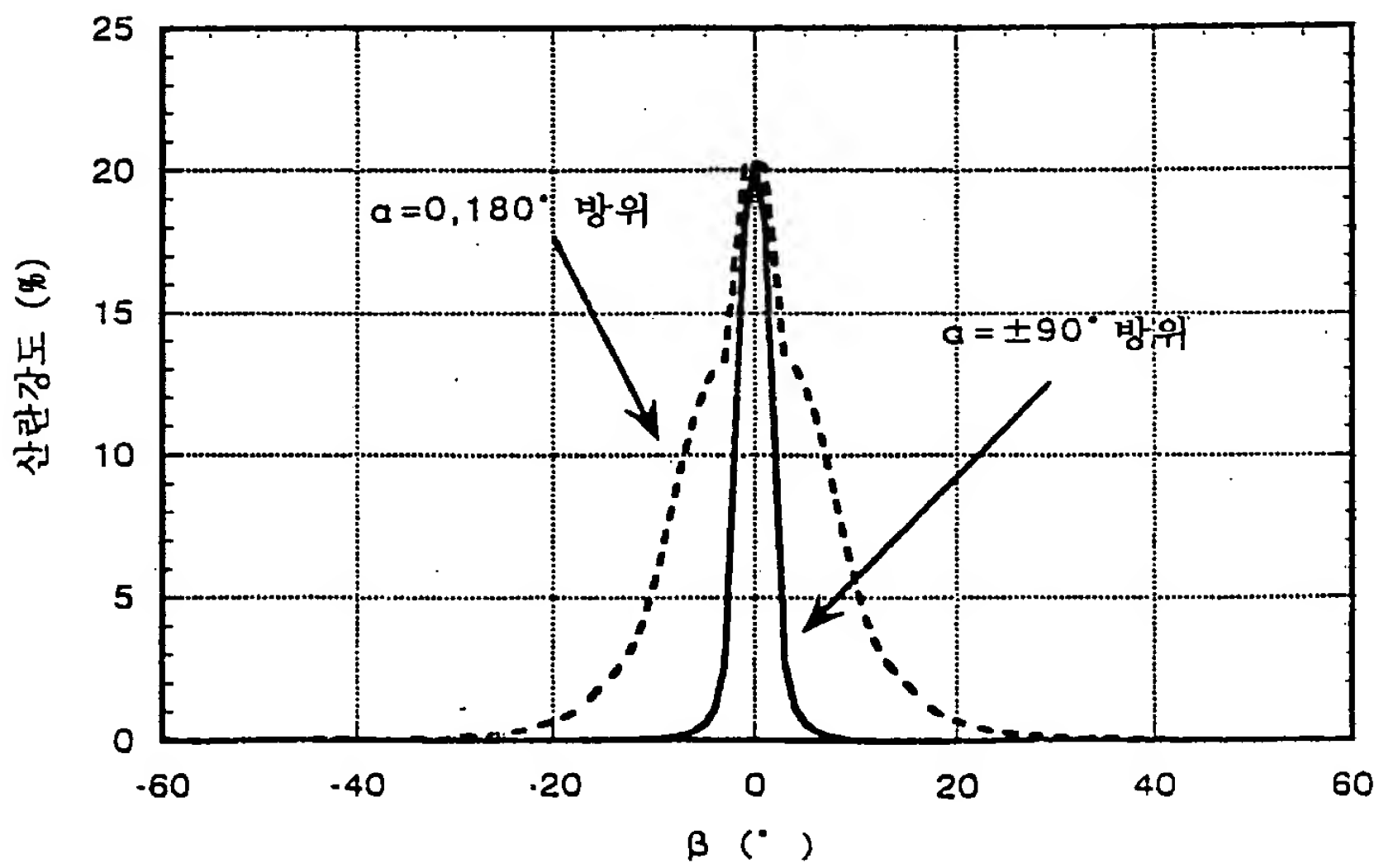
도면 18



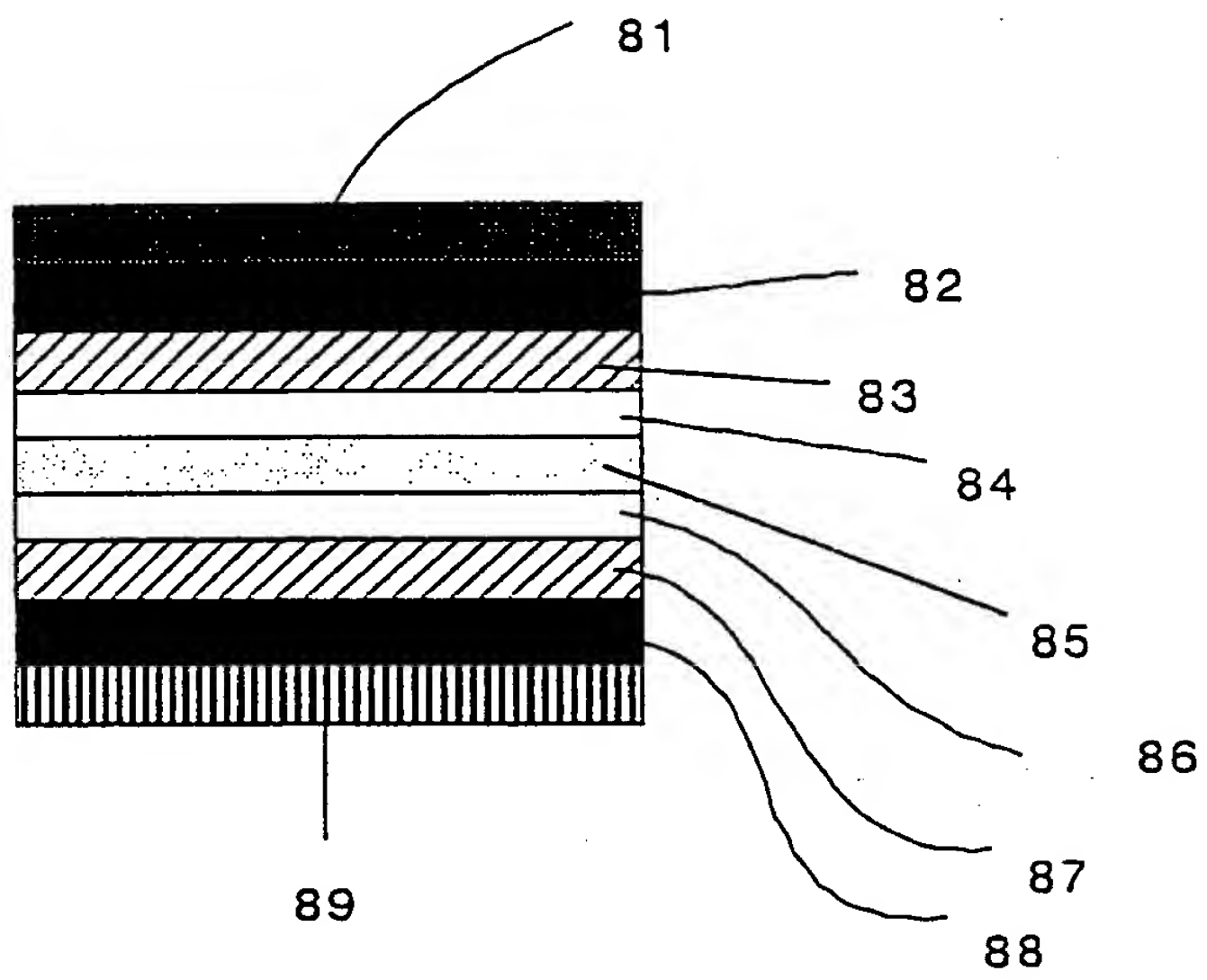
도면 19



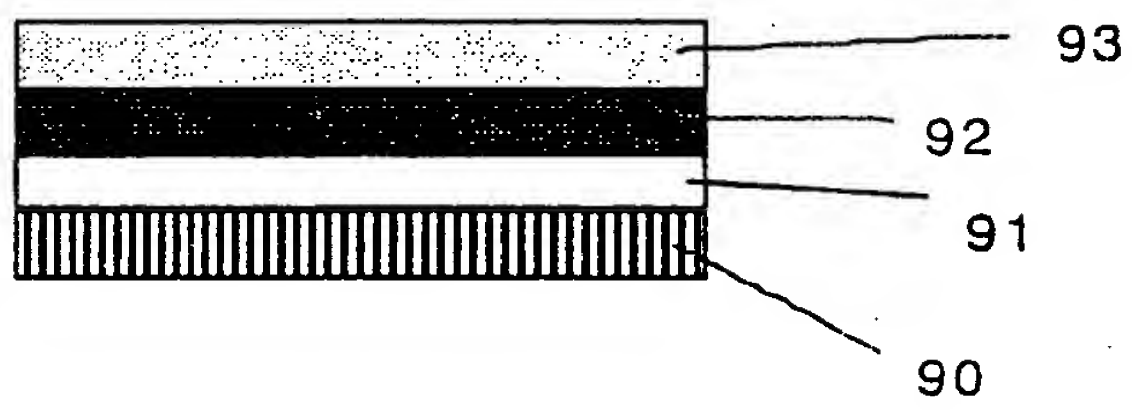
도면20



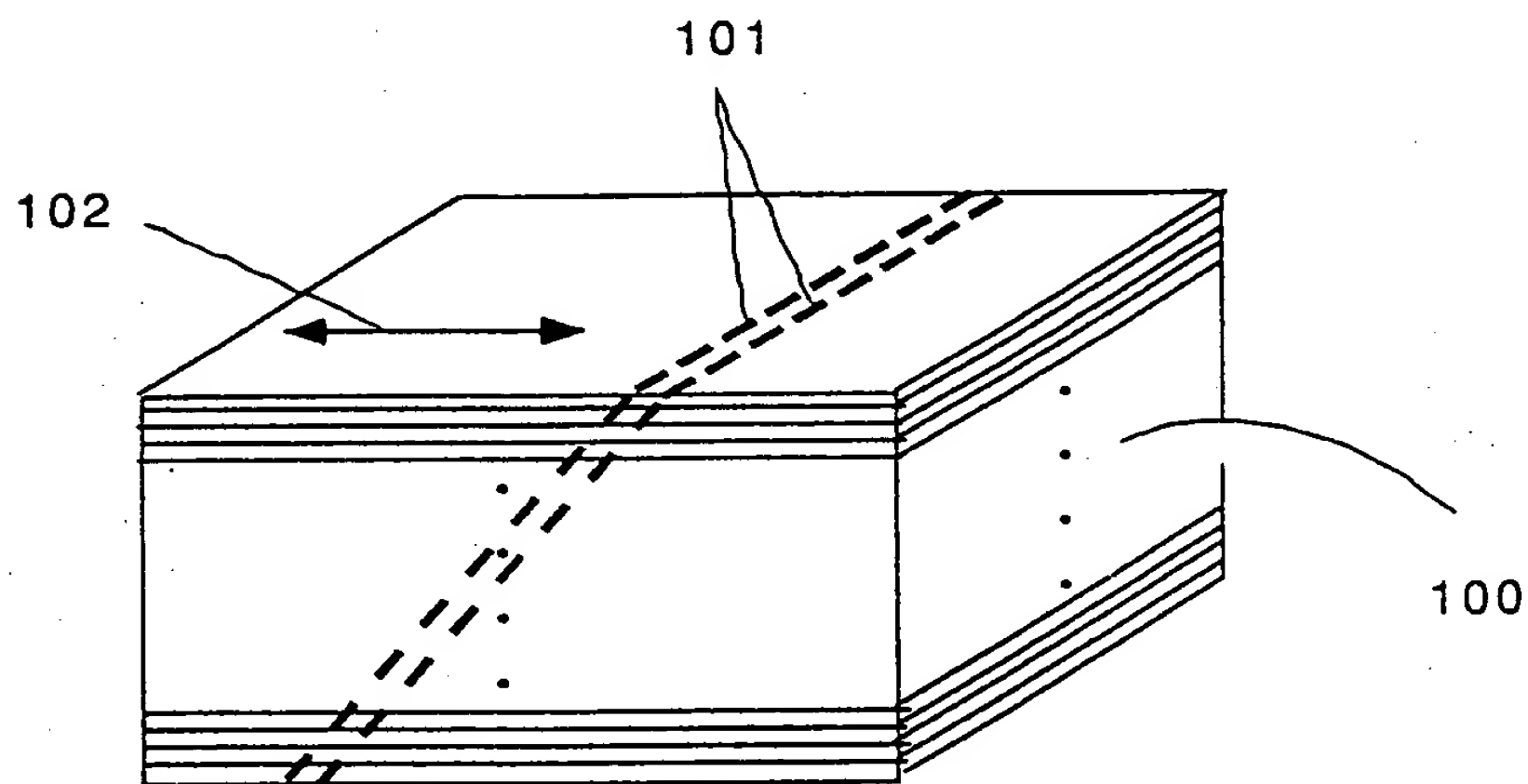
도면21



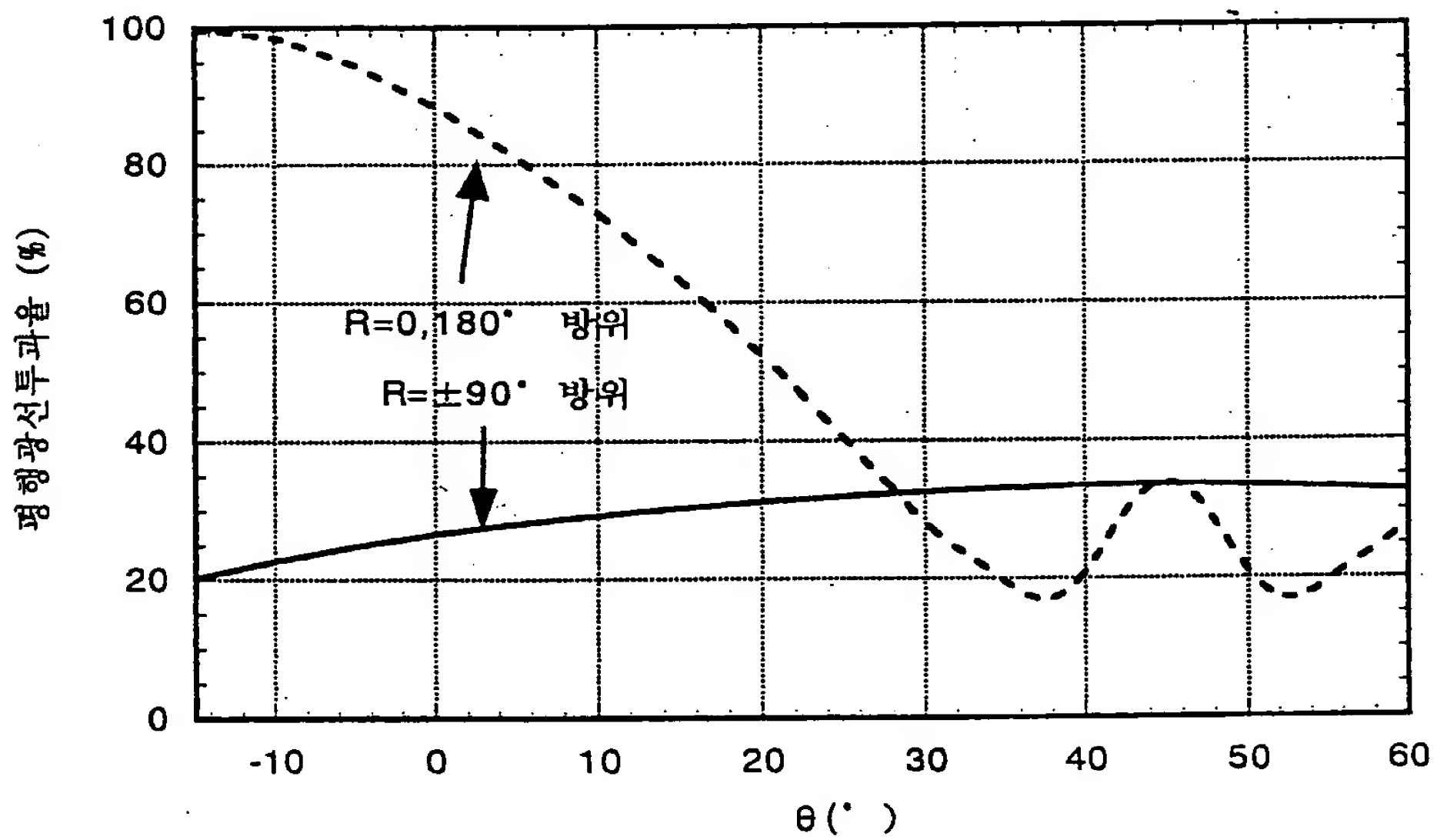
도면22



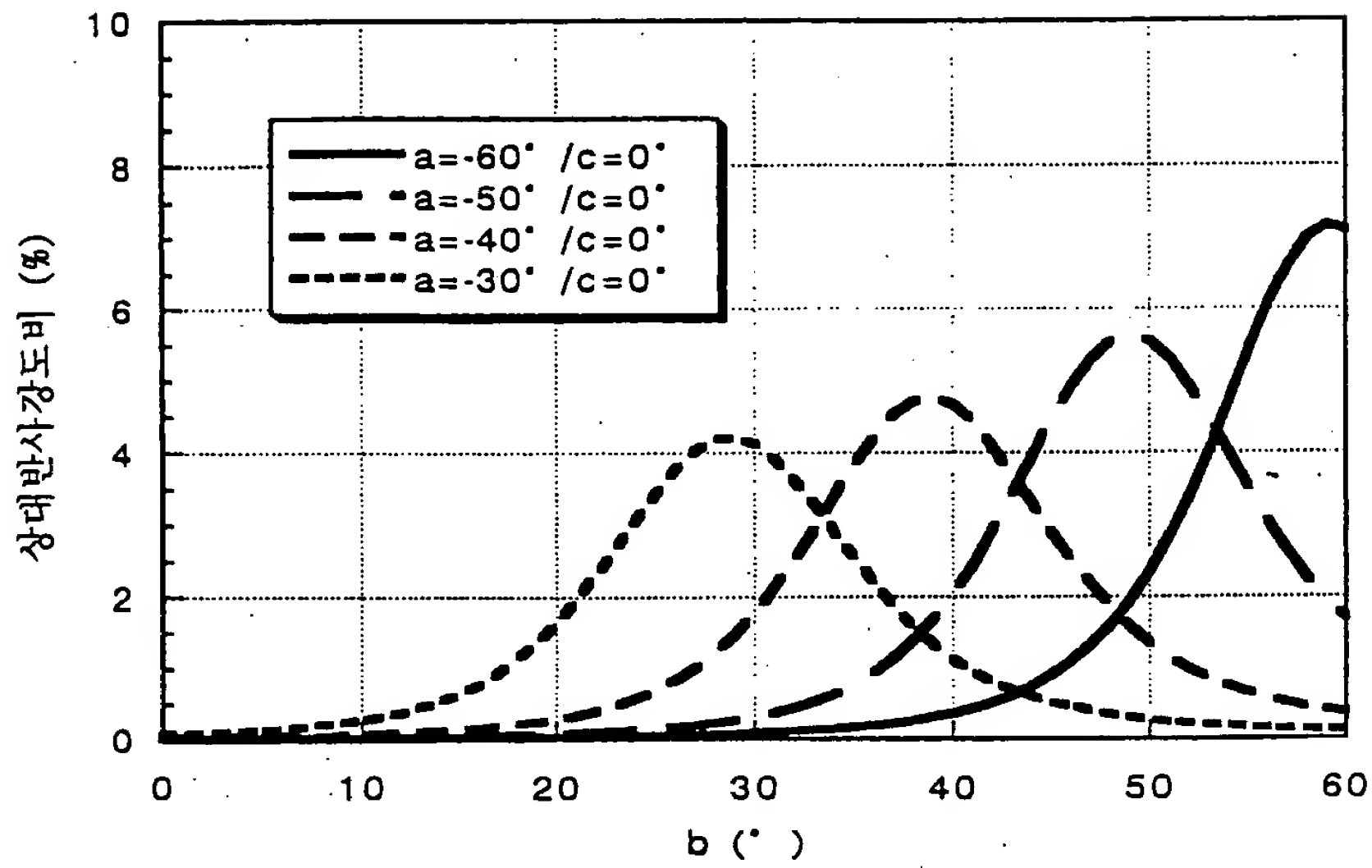
도면23



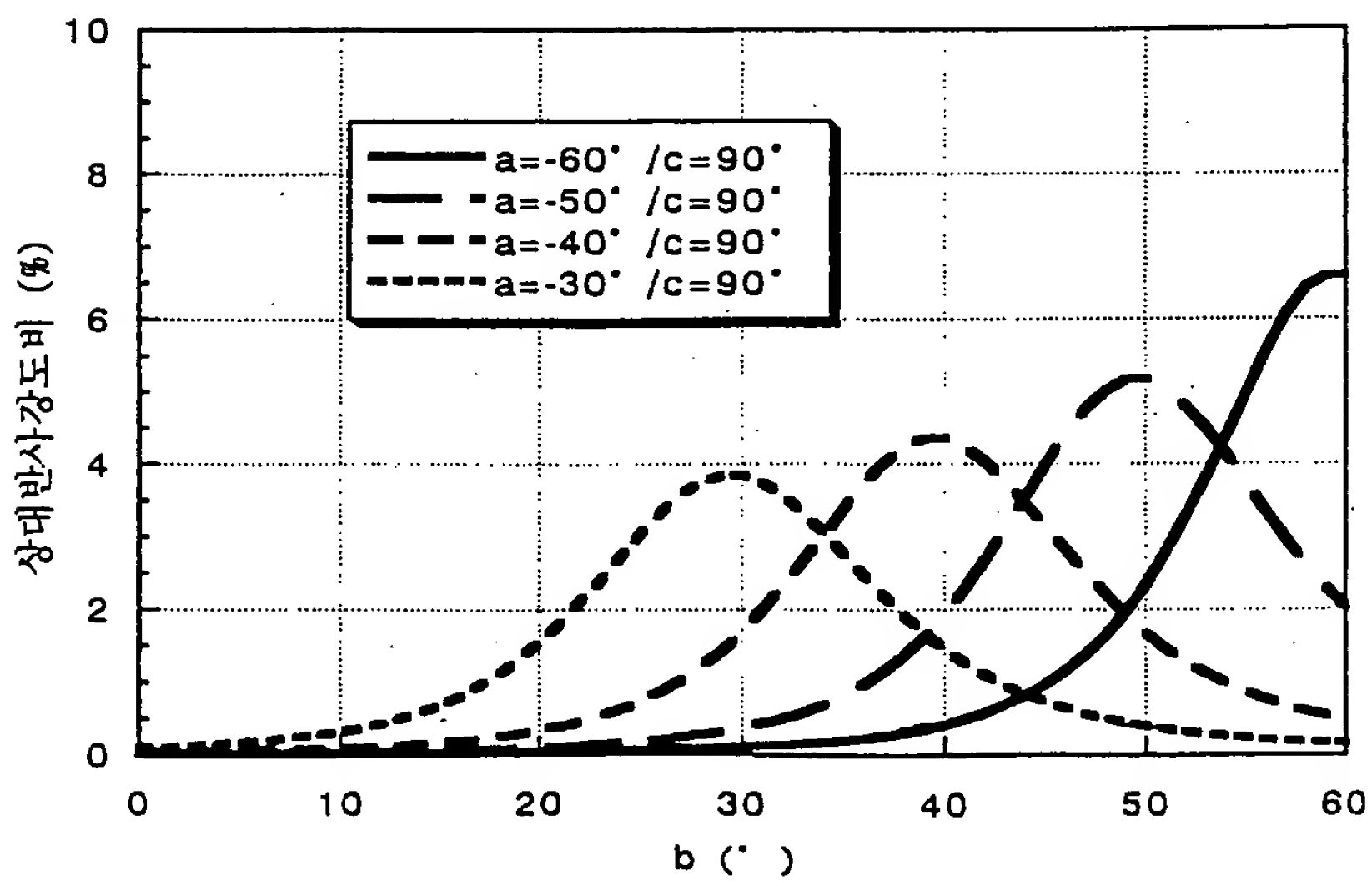
도면24



도면25



도면26



도면27

